

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ CHABLAY

1^{re} THÈSE

ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LES ESTERS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 8 Juillet 1947 devant la Commission d'Examen

MM. H. GAULT, *Président*
HACKSPILL, *Examineurs*
BAUER —



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen.....M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
Robert LEVY.....	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRECHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.....	T	Chimie organique.
H. BEGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PERES.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T.	Chimie appliquée.
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.

VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABE.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.....		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.....	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSE.....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
PREVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P.C.B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du globe.
Melle COUSIN.....		Biologie animale (P.C.B.).
CHRETIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
DRACH.....		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHROSSI.....	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIERE.....		Géologie (P.C.B.)

GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS.....	Physique.
MAX MORAND.....	Physique.
ARNULF.....	Optique appliquée.
A. THOMAS.....	Zoologie.
SOLEILLET.....	Physique.
FORTER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON..... T	Astronomie.
FROMAGEOT.....	Chimie Biologique.
LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.

Secrétaire..... Ch. MONIER



A mon maître

Monsieur Henri GAULT

Professeur à la Sorbonne

Hommage de profonde gratitude
et de respectueuse affection

A mes parents,

A ma femme,

Témoignage d'affection
et de reconnaissance

Ce travail, qui nous a été inspiré par M. le Professeur Henry GAULT, a été entièrement effectué dans son laboratoire de Chimie organique, à la Sorbonne. Nous sommes heureux de lui exprimer ici nos sentiments de vive affection et de profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner, ses précieux conseils et l'ambiance si cordiale qu'il sait entretenir dans son laboratoire.

Nous prions M.L. Hackspill, membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, ainsi que M. le Professeur BAUER, d'agréer nos vifs remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de la Commission d'examen.

Chapitre Ier

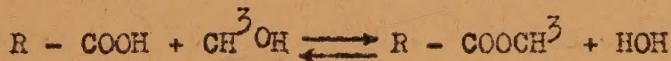
INTRODUCTION et BIBLIOGRAPHIE

Le déplacement, dans les esters, des acides correspondant aux radicaux acidyliques par d'autres acides, n'a donné lieu, dans le cas des esters des acides organiques, à part la courte mention que l'on relève à ce sujet dans le traité de chimie organique de Berthelot et Jungfleisch, qu'à un nombre restreint de publications(1).

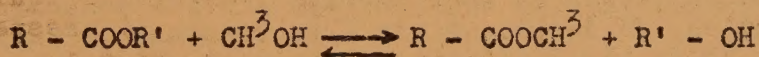
D'autre part, les recherches des divers auteurs ont eu surtout, sauf celles de E.E.Reid, un but pratique, et nous n'avons pas connaissance qu'aucune étude systématique de cette réaction ait été publiée jusqu'à présent.

Avant d'aborder cette étude, nous rappellerons quelques réactions d'estérification présentant entre elles un lien évident, et qui, jusqu'à un certain point, mais dans la forme seulement, peuvent être comparées aux réactions de chimie minérale relatives à l'action des acides, des bases et des sels entre eux. Ce sont :

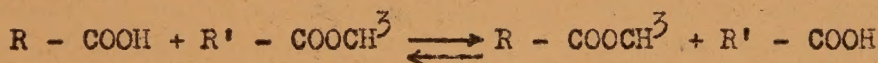
1°) Action d'un acide sur un alcool, ou estérification proprement dite, étudiée par Berthelot et Péan de Saint-Gilles :



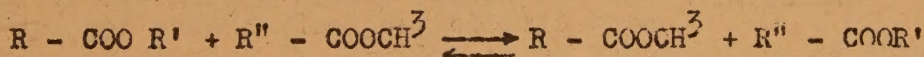
2°) Action d'un alcool sur un ester, qui groupe les phénomènes d'alcoulyse :



3°) Action d'un acide sur un ester, phénomène auquel L. Palfray a donné le nom d'acidolyse :



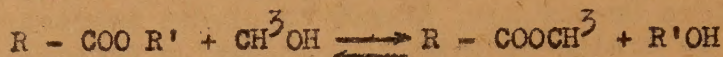
4°) Double décomposition entre deux esters :



(1) Berthelot et Jungfleisch, traité de Chimie Organique, I, 1898, p.258; E.E.Reid, Amer.Chem. J., 45, 1911, p. 479; W. Normann, Chem. Umschau 30, 1923, p. 250; K. Pistor, Farben Z. 30, 1925, p. 3056; E. Fourneau et S.Sabetay, Bull. Soc. Ch., 41, 1927, p.537 et 45, 1929, p. 835; R. Oda, J. Soc. Chem. Japan Suppl., 36, 1933, p. 292, 496 et 571 B; G.D. Graves, Br.Améric. 1882808, 1928.

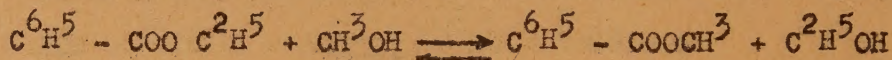
I - L'ESTERIFICATION DIRECTE, pour laquelle Berthelot a établi le caractère réversible, est trop connue pour que nous nous y arrêtions. Toutefois, nous verrons plus loin que la lecture de ses travaux nous a été d'un précieux secours pour l'établissement de la méthode expérimentale que nous avons adoptée. Les déterminations analytiques de Berthelot et Péan de Saint-Gilles se limitent, on le sait, à un simple dosage acidimétrique ou alcalimétrique. Il en sera de même en acidolyse, après nous être placé dans des conditions que nous signalons plus loin.

II - L'ALCOOLYSE, répondant au type de réaction réversible



est également bien connue et a donné lieu à de nombreux travaux. Toutefois, l'étude systématique du phénomène d'équilibre se révèle délicate; on se trouve finalement en présence d'un mélange de deux alcools et de deux esters, et on ne voit guère la possibilité de doser avec précision l'un quelconque des quatre constituants du système.

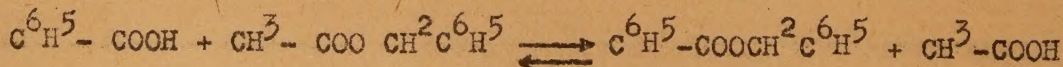
Néanmoins, un auteur américain, E.E. Reid, mentionné plus haut, a exécuté un travail d'ensemble afin de déterminer les relations entre l'alcoolyse et l'estérification directe; l'étude théorique qu'il fait de ces phénomènes le conduit à déterminer des facteurs numériques permettant le calcul du partage d'un acide entre deux ou plusieurs alcools. Au point de vue expérimental, nous n'avons remarqué dans son travail qu'une seule détermination, à savoir le partage de l'acide benzoïque entre les alcools méthyllique et éthylique en présence de HCl ou C²H⁵ONa comme catalyseurs:



Sa méthode analytique consiste à déterminer la densité du mélange au moyen d'une courbe préalablement étalonnée. Il trouve que les alcools méthyllique et éthylique se sont partagé l'acide benzoïque en quantités sensiblement égales. En désignant par K la constante d'équilibre de l'alcoolyse, par K₁ et K₂ les constantes d'estérification respectives de CH³OH et C²H⁵OH par C⁶H⁵-COOH, E.Reid (1) trouve que l'on a :

$$K \neq \frac{K_1}{K_2}$$

III - ACIDOLYSE - Par extension, E.Reid conclut qu'il doit en être de même dans l'acidolyse, mais limite toujours à une seule expérience la vérification de sa théorie. Il choisit le partage de l'alcool benzylique, entre les acides acétique et benzoïque :



(1) E.E.REID, chap.X, Chemical Engineering Séries, Unit Processes in Organic synthesis.

Les acides acétique et benzoïque étant solubles dans l'eau, leur dosage acidimétrique n'est pas possible; la méthode analytique de Reid consiste à séparer les acides des esters dans le mélange des quatre corps ci-dessus par agitation avec une solution concentrée de carbonate de soude. La proportion de chacun des esters est donnée par la détermination de la densité de leur mélange, au moyen d'une courbe préalablement étalonnée.

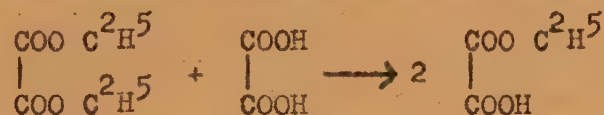
Il reconnaît lui-même que cette méthode n'est pas rigoureuse, puisque, dans un mélange synthétique d'acétate et de benzoate de benzyle, il retrouve 54,88 % de benzoate de benzyle au lieu de 50,14 % que contenait le mélange. Compte tenu des difficultés expérimentales, il conclut que ce résultat est suffisant pour admettre que l'acide benzoïque et l'acide acétique se sont également partagé l'alcool benzylique.

Dans son travail, E. Reid n'indique pas de relation entre la constante K d'acidolyse et les constantes K_1 et K_2 d'estérification.

Comme nous l'avons déjà indiqué, cet auteur est le seul qui ait amorcé une étude théorique de la réaction d'acidolyse. Les autres recherches ont eu un but pratique.

W. NORMANN⁽¹⁾, dans le but d'obtenir des corps ayant une valeur alimentaire, étudie l'action des acides organiques sur les corps gras : l'acide butyrique agissant sur les corps gras, peut être introduit ainsi dans un glycéride avec libération des acides correspondants.

E. FOURNEAU et S. SABETAY⁽²⁾, ayant eu besoin de préparer du chlorure d'éthoxalyle à partir d'acide éthoxalique, ont obtenu ce dernier en chauffant de l'oxalate neutre d'éthyle avec de l'acide oxalique anhydre :



Si l'on remplace l'acide oxalique par les acides formique ou acétique, on obtient aussi de l'acide éthoxalique, mais le rendement est moins bon. On ne peut en effet diriger l'opération de façon qu'il y ait échange entre une fonction acide et un seul éthyle; le résidu se compose d'oxalate neutre, d'acide éthoxalique et d'acide oxalique. Cette action des acides formique et acétique avait d'ailleurs été indiquée par LOWIG⁽³⁾ et LORIN⁽⁴⁾ pour l'obtention du formiate et de l'acétate d'éthyle.

E. FOURNEAU et S. SABETAY⁽⁵⁾ ont d'ailleurs étendu leur étude à la réaction d'acidolyse plus générale suivante :

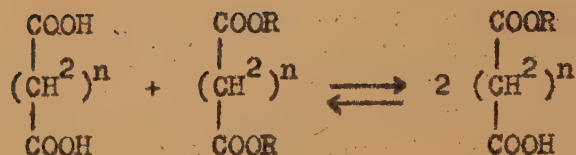
(1) W. Normann, Chem. Umschau, 1923, 30, p. 250

(2) Bull. Soc. Chim. 41, 1927, p. 537; 43, 1927, p. 859

(3) Blst, II, p. 19

(4) Lorin, Bull. Soc. Chim., 49, p. 344

(5) Bull. Soc. Chim. 45, 1929, p. 834.



en vue de la préparation des monoesters des diacides et, rappelons-le, non pas en vue de son étude cinétique. Ils ont simplement signalé que le fait de ne pouvoir jamais dépasser un certain rendement (25-33 %) dans la préparation de leurs monoesters, leur faisait penser à une réaction d'équilibre.

En 1933, Ryohei Oda publie la description et les résultats d'une série de recherches concernant l'action des alcools(1) et des acides organiques(2) sur les glycérides. Il étudie, en ce qui concerne l'acidolyse, le comportement, dans différentes conditions, de mélanges de corps gras, tels que l'huile de ricin et l'huile de coco, avec des acides variés: oléique, benzoïque, salicylique, oxalique, lactique, butyrique, phénylacétique. L'auteur, comme les précédents, constate le déplacement de l'acide de l'ester par l'acide employé, mais n'étudie en rien le phénomène en lui-même.

Le déplacement de l'acide d'un ester neutre par un autre acide organique a été réalisé par Graves, qui tend à rendre la réaction aussi complète que possible en éliminant par distillation le nouvel ester formé. (2)

(1) R.Oda. J. Soc. Chem. Japan Suppl. 35 - 1932 - 515 B.

(2) " " " " 36 - 1933 - p. 496 B - et p. 376 B
et p. 571 B

(3) GRAVES, U.S., 1.860.092, 1.882.808, Brevets.

Chapitre II

1°) Essais préliminaires et choix du système étudié.

Avant d'aborder l'étude systématique des phénomènes d'acidolyse, nous avons effectué un certain nombre d'essais préliminaires destinés à nous guider sur le choix du système étudié et du mode opératoire définitif.

Nous avons voulu tout d'abord voir dans quelles conditions s'effectuait la réaction entre un acide organique et un ester.

Nous avons cherché à faire réagir l'acide formique et le palmitate de méthyle, mais l'essai a dû être abandonné en raison de la non miscibilité totale des deux corps, même à l'ébullition, ce qui, signalons-le en passant, est assez surprenant si l'on considère le rôle de parfait dissolvant que joue l'acide formique vis-à-vis des composés organiques.

La miscibilité du palmitate de méthyle avec les acides supérieurs étant parfaite, nous avons introduit un mélange de 100 grs. de palmitate de méthyle et de 250 gr. d'acide acétique pur dans un ballon de distillation ordinaire chauffé par un bain d'huile; au bout de deux heures d'ébullition, rien n'avait distillé.

Après refroidissement, nous avons ajouté au contenu du ballon, goutte à goutte et en agitant, 5 cc. de SO_4H_2 pur (soit 9,2 gr. et environ 3 % du poids des produits en réaction); dès l'ébullition du mélange, une distillation régulière se produit, le liquide recueilli, qui sent l'acétate de méthyle, l'acide acétique et SO_2 provenant de la décomposition partielle de l'acide sulfurique par la chaleur, est débarrassé, par lavage à l'eau salée saturée, de l'acide acétique entraîné; redistillé, il est composé presque exclusivement d'acétate de méthyle pur (E_{760} : 54,5 à 56°).

Nous avons recommencé l'essai précédent sans acide sulfurique, mais en nous proposant de chauffer à douce ébullition pendant beaucoup plus longtemps. Au bout de 10 heures, on force l'ébullition; il passe alors quelques gouttes à 58°4; en insistant, la température de distillation monte vers 100-105° et on obtient une distillation assez régulière. On recueille au total 40 gr. de distillat à forte odeur acétique. Soigneusement, redistillé, il fournit une portion pesant 1,3 gr. et passant entre 55 et 60°, constituée en majeure partie d'acétate de méthyle.

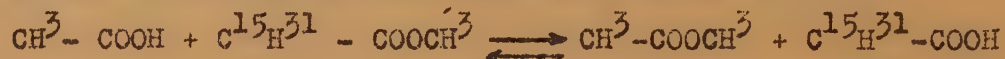
Ces essais rapides permettent d'avoir une idée de la grande lenteur de la réaction à la température d'ébullition du mélange réactionnel, soit 115°, et du rôle catalytique de l'acide sulfurique. En étudiant plus loin ce dernier point, nous verrons d'ailleurs que, d'une façon générale, les acides minéraux, l'eau et l'alcool accélèrent fortement la réaction.

Pour faire une étude cinétique expérimentale précise, il fallait d'abord choisir le système à étudier et fixer les conditions expérimentales ainsi que le mode opératoire définitif. Nous avons dirigé, en premier lieu, nos recherches sur le système double suivant :



dans lequel R et R' sont des radicaux acycliques saturés.

Nos premières recherches ont été conduites avec le système pour lequel $R = \text{CH}^3$ et $R' = \text{C}^{15}\text{H}^{31}$, c'est-à-dire le système acide acétique - palmitate de méthyle et acide palmitique acétate de méthyle :



Ce système double est particulièrement facile à étudier en raison de la simplicité des opérations analytiques qui, se ramenant au titrage de mélanges d'un acide soluble et d'un acide insoluble dans l'eau, permettent d'en suivre aisément l'équilibre.

Dans la suite, nous avons également étudié les systèmes pour lesquels $R = \text{C}^2\text{H}^5$, C^3H^7 jusqu'à C^7H^{15} et $R' = \text{C}^{15}\text{H}^{31}$.

La difficulté du dosage ne nous a pas permis d'aller plus loin pour R et nous avons gardé $R' = \text{C}^{15}\text{H}^{31}$ en raison de la facilité d'obtention de palmitate de méthyle très pur; quelques essais ont pourtant été effectués avec $R' = \text{C}^{11}\text{H}^{23}$ c'est-à-dire avec du laurate de méthyle.

Nous avons également étudié l'action, sur le palmitate de méthyle, des acides triméthylacétique, benzoïque et phénylacétique.

Avant d'aborder l'étude détaillée de ces systèmes, il est bon que nous exposions une fois pour toutes le mode opératoire général et les conditions expérimentales, en nous réservant d'y revenir chaque fois que les particularités du système étudié nous obligeront à les modifier.

2°) Mode opératoire

La nécessité d'effectuer des analyses précises des constituants du système après ou en cours de réaction, nous a amené à opérer dans un appareil entièrement clos; de plus, afin d'économiser les matières premières, nous avons travaillé sur des quantités de l'ordre du gramme.

Ces conditions ont été réalisées en utilisant de petits tubes scellés analogues à ceux qu'employaient Berthelot et Péan de St-Gilles dans leurs travaux relatifs à l'estérification.

Ces tubes ont été confectionnés à partir de cannes de verre de Thuringe, particulièrement fusible, ce qui permettait de les fermer rapidement avec une flamme relativement peu chaude; on diminuait ainsi les risques de perte de produits volatils pendant la fermeture. La partie supérieure AE était étirée de façon à permettre l'introduction de la pointe d'une burette ou la douille d'un petit entonnoir suivant que les corps à introduire étaient respectivement liquides ou solides. La partie utile du tube avait un volume tel que, une fois scellé, l'espace vide fut aussi réduit que possible. Nous indiquerons ce volume pour chaque système étudié.

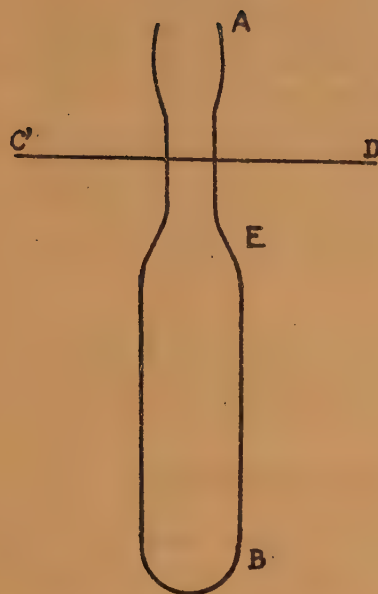


Fig 1

Exemple de remplissage d'un tube. - Soit par exemple à faire réagir en proportions équimoléculaires un mélange d'acide palmitique et d'acétate de méthyle purs.

La densité de l'acide palmitique fondu est de l'ordre de 0,85 ; 1 gramme occupe donc un volume d'environ $\frac{1}{0,85} = 1,2$ cc.

La quantité correspondante d'acétate de méthyle sera $\frac{74}{256} = 0,29$ gr. 74, et 256 étant les masses moléculaires de l'acétate de méthyle et, respectivement, de l'acide palmitique.

La densité de l'acétate de méthyle étant de l'ordre de 0,95, 0,29 gr. occuperont sensiblement un volume de $\frac{0,29}{0,95} = 0,3$ cc. Le volume total des produits réagissants serait donc environ de $1,2 + 0,3 = 1,5$ cc.

Il serait difficile d'opérer sur de si faibles quantités, en raison du petit volume qu'il faudrait donner aux tubes et de la difficulté d'ajuster les proportions relatives d'ester et d'acide pour obtenir exactement les proportions désirées.

En opérant sur des quantités environ quatre fois plus grandes, nous voyons que le volume total des produits réagissants sera de l'ordre de 6 cc.

Nous construisons donc plusieurs tubes; leurs volumes varient entre 9 et 10 cc (jusqu'à la partie CD).

On commence par tarer le tube à remplir; on pèse approximativement au trébuchet 4 gr. d'acide palmitique pulvérisé. On l'introduit dans le tube au moyen d'un entonnoir à douille assez longue pour qu'aucune parcelle de produit ne se colle sur la partie étroite du tube que l'on fermera au chalumeau.

On fond cet acide et l'on juge ainsi si la quantité introduite occupe un volume suffisant; sinon on en rajoute.

Puis on porte le tube, après refroidissement, sur la balance de précision, ce qui nous donne le poids exact d'acide employé soit 4,3625 gr. ce qui fait 17,041 millimolécules.

Il nous faut donc introduire 17,041 millimolécules d'acétate de méthyle soit $17,041 \times 74 = 1,261$ gr.

Ce poids occupera un volume sensiblement égal à $1,261 : 0,95 = 1,3$ cc. Avec une burette à pointe effilée, nous introduirons 1 cc 1 d'acétate de méthyle. Nous porterons à nouveau sur la balance et trouverons un poids d'ester de 1,039 gr. Il nous manque donc $1,261 - 1,039$, soit 222 mmgr. d'acétate de méthyle.

Au moyen de la même burette, nous introduirons 20 gouttes de cet ester dans une boîte à tare préalablement tarée; une nouvelle pesée nous donne le poids exact de ces 20 gouttes; nous trouvons 267 mmgr. une goutte pèse donc 13,3 mmgr. il faudra donc introduire à nouveau dans notre tube $\frac{222}{13,3} = 16$ gouttes d'acétate de méthyle. Nous vérifions le poids d'ester par une nouvelle pesée et trouvons 1,257 gr d'ester soit 16,986 millimolécules. Le rapport $\frac{\text{acide palmitique}}{\text{acétate méthyle}}$ est donc égal à $\frac{17,041}{16,986} = 1,003$ c'est-à-dire très exactement équimoléculaire.

Ceci fait, on ferme le tube en étirant la partie rétrécie CD au moyen d'un petit chalumeau à gaz et air en prenant les précautions voulues pour ne pas chauffer le contenu du tube.

- Mode de chauffage des tubes - Obtention de températures constantes.

Nous avons opéré à 100° puis à 175°. La majorité des essais a été effectuée à cette dernière température à cause de la lenteur des réactions, même à 100°.

- Obtention d'une température prolongée de 100°.

Elle a été obtenue par immersion de nos petits tubes scellés dans de l'eau distillée constamment maintenue à l'ébullition par chauffage électrique.

Le thermostat est constitué par un ballon de 2^l.500 à large ouverture, fermée par un bouchon traversé par les fils amenant le courant, une tubulure latérale est reliée à un réfrigérant ascendant. Pour remédier aux interruptions possibles du courant du secteur, nous avons imaginé un relais qui, en cas de panne, branche automatiquement l'élément chauffant sur le courant continu local fourni par une batterie d'accumulateurs de 130 volts; la liaison avec le secteur se rétablit de même sitôt le courant du secteur revenu.

Un tel système nous a permis de chauffer nos tubes sans interruption à 100° très exactement pendant des temps pratiquement illimités.

- Obtention des autres températures.

La nécessité de chauffer pendant des durées prolongées à température absolument constante, nous a amené à rechercher un thermostat pratique et de fonctionnement sûr. Il n'était plus question d'utiliser des liquides en ébullition dont les vapeurs pourraient être dangereuses et qui, à la longue, pourraient aussi se décomposer et fausser la température; le bain d'huile présentait l'inconvénient d'être sujet à des variations de plusieurs degrés pour les températures utilisées.

Nous avons fixé notre choix sur une étuve thermostatique à air chaud, chauffée électriquement, très bien calorifugée, et dont la température était contrôlée au moyen d'un thermomètre enregistreur. Cet appareil nous a donné une précision extrêmement satisfaisante. Par exemple, à 175°, température que nous avons choisie pour la quasi-totalité de nos essais, la précision était de 1°; nous sommes toujours resté entre 174°5 et 175°5.

Chapitre III

CARACTERE REVERSIBLE DE LA REACTION D'ACIDOLYSE

Existence de la limite

Etude du système double: $R-COOH + R'-COOCH^3 \rightleftharpoons R'-COOH + R-COOCH^3$

Ainsi que nous le verrons plus loin, l'étude des vitesses de réaction nous a montré la nécessité d'opérer sur des produits purs et en particulier exempts de la moindre trace d'eau, d'acide minéral, ou d'alcool.

D'autre part, étant donnée l'extrême lenteur des réactions, même à 100°, nous avons travaillé d'abord à 175°, l'équilibre à cette température étant toujours obtenu entre 20 et 30 jours de chauffe.

Nous indiquerons les résultats obtenus à 100° lorsque nous étudierons l'influence de la température.

Nous mentionnerons, au début de l'exposition de chaque série d'essais, le mode de préparation ou l'origine des produits employés ainsi que leurs caractéristiques et leur mode de purification s'il y a lieu.

1°) - Système double;

ac. acétique-palmitate de méthyle $\rightleftharpoons$ ac. palmitique-acétate de méthyle

Pour des raisons déjà signalées, nous avons commencé notre étude avec le système double suivant:



Acide acétique pur. - Nous avons cherché à obtenir de l'acide acétique dont le point de fusion se rapprochât le plus possible du point théorique 16°75 (1).

La méthode connue des cristallisations successives nous a fourni de l'acide fondant, au maximum à 16°55, probablement parce que le produit reprenait de l'humidité atmosphérique pendant le temps relativement long durant lequel s'effectuait la manipulation.

Nous avons cherché d'autres procédés et en avons retenu deux qui nous ont donné de bons résultats.

(1) Ullmann, 4, p. 642, 1929.

1ère méthode. - On traite l'acide acétique du commerce par une quantité d'anhydride acétique légèrement supérieure à celle qui est nécessaire pour transformer l'eau de l'acide en acide acétique, en présence d'acide sulfurique, puis on distille et rectifie soigneusement.

On chauffe à reflux, pendant 4 h., 1 k.780 d'acide acétique pur du commerce (F: $14^{\circ}98$, donc environ à $99,1\%$ d'acide) avec 110 grammes d'anhydride acétique (quantité théorique + excès de 10% environ) et 20 gr. d'acide sulfurique concentré. Au bout de ce temps, on renverse le réfrigérant et distille. On obtient les points de congélation suivants pour les différentes fractions:

Tête : F : $16^{\circ}01$ (500 gr.)

Coeur: F : $16^{\circ}04$ (600 gr.)

Queue: F : 15° (700 gr.)

Le coeur, redistillé a fourni une fraction intermédiaire d'environ 200 gr., passant à $117^{\circ}8$, et dont le point de congélation était de $16^{\circ}65$; c'est cet acide que nous avons utilisé.

Les distillations ont été effectuées au moyen d'une colonne Robert d'environ 1 m. de haut et l'appareil ne communiquait avec l'extérieur que par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium afin d'éviter la rentrée de l'humidité extérieure.

2ème méthode. - Elle consiste à retenir par P^{205} l'eau contenue dans CH^3COOH , filtrer, puis distiller le liquide obtenu.

1er Essai. - a) 235 gr. de CH^3COOH (F: $14^{\circ}82$, $99,1\%$ de CH^3-COOH) sont traités à froid par 30 gr. (12 à 13%) de P^{205} et mis à digérer 24 h. environ. Le liquide, décanté et distillé a donné les différentes fractions suivantes :

1°) - 20 cc. E_{760} : $115 - 115^{\circ}5$ F : $14^{\circ}9$

2°) - 20 cc. : $115,5 - 115^{\circ}8$ F : $15^{\circ}5$

3°) - 20 cc. : $115,8 - 116^{\circ}$ F : $15^{\circ}9$

4°) - 150 cc. : 116° F : $16^{\circ}3$

D'après les tables, cette dernière portion titrerait $99,8\%$ d'acide, en supposant que le reste soit uniquement de l'eau, ce qui n'est pas sûr, en effet :

b) Les 150 cc. ci-dessus ont été traités par 15 gr. (10%) de P^{205} dans l'espoir d'élever encore le point de congélation. Les résultats ont été négatifs :

1°) - 20 cc.	E_{760} : 115 - 115°3	F : 15°75
2°) - 20 cc.	115°5	F : 15°85
3°) - 40 cc.	115°3	F : 15°5
4°) - 40 cc.	115,5 - 117°	F : 15°3

P^{205} a du cette fois déshydrater en partie $CH^3 COOH$, et l'impureté serait, non plus de l'eau, mais de l'anhydride acétique, ainsi que semblent l'indiquer les dernières portions. Ce mode de formation d'anhydride acétique a d'ailleurs été mentionné par certains auteurs(1).

2ème Essai. - Pour éviter la formation de quantités relativement élevées d'anhydride acétique, nous avons modifié l'essai précédent de la façon suivante :

L'acide acétique (F: 14°82, 99,1 % $CH^3 COOH$) a été agité pendant environ une minute avec 3 % de son poids d'anhydride phosphorique, filtré, puis distillé. Nous avons obtenu ainsi très facilement un acide passant à 117°2 sous 760 mm. et de point de congélation 16°64.

Nous n'avons jamais pu dépasser les valeurs de 16°65 par l'une ou l'autre des deux méthodes précédentes. C'est l'acide ainsi obtenu (E_{760} : 117°2, F : 16°64 - 16°65) que nous avons employé pour nos réactions d'acidolyse.

- PALMITATE DE METHYLE PUR. - Le palmitate de méthyle fourni par le commerce contenant une forte proportion d'acides gras et d'autres esters, nous n'avons pu l'utiliser ni même le purifier suffisamment pour avoir un produit absolument pur et neutre. Par contre, l'acide palmitique du commerce étant suffisamment pur (98-99 % d'acide palmitique) nous avons préparé le palmitate de méthyle par estérification directe de l'alcool méthylique.

On introduit dans un ballon de 1.000 cc. surmonté d'un réfrigérant ascendant, 100 gr. d'acide palmitique (0,4 mol.) et un mélange de 100 gr CH^3OH (3 mol.) et 7 gr. SO^4H^2 concentré. On maintient à douce ébullition pendant 6 h. au bain-marie. On renverse le réfrigérant pour récupérer une partie de l'alcool en excès, puis verse le contenu du ballon dans un décanteur en pyrex contenant un litre environ d'eau à 30°; on élimine ainsi la majeure partie de SO^4H^2 . On lave encore 5 ou 6 fois à l'eau tiède jusqu'à disparition, dans les eaux de lavage, des dernières traces d'ion SO^4 . On dissout alors la couche huileuse dans l'éther; après refroidissement, il se sépare un peu d'eau; la couche éthérée est alors séchée par contact avec SO^4Mg pur et sec, décantée, puis mise en contact pendant quelques jours avec de la chaux éteinte qui retient les traces d'acides, organiques ou non, que pourrait encore contenir le palmitate; on chasse l'éther et rectifie enfin sous vide de l'ordre du millimètre. La majeure partie du produit passe à point fixe, mais on ne recueille que le cœur de la distillation.

(1) Gal et Etard, B, 9, 444.

Cette portion, redistillée, passe à température absolument constante sous une pression déterminée. On ne prend que le cœur de cette nouvelle distillation pour les expériences d'acidolyse. Le palmitate de méthyle très pur ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

E_2 : 155° E_6 : 176° E_{12} : 184° E_{15} : 196° F: 28°

- ACIDE PALMITIQUE PUR. - Il a été préparé par saponification du palmitate de méthyle très pur préparé précédemment. On obtient ainsi un acide très pur, absolument incolore à l'état fondu, et dont le point de fusion, pris pendant la solidification de la masse, est de 62°. Le dosage acidimétrique de l'acide dissous dans l'alcool préalablement neutralisé, fournit une masse moléculaire de 256,01, ce qui correspond à une pureté de 99,99%. Compte-tenu de la précision des dosages volumétriques, le produit obtenu peut donc être considéré comme absolument pur.

Nous avons également préparé un acide palmitique très pur en purifiant directement l'acide commercial (acide purifié Poulenc 98-99 %/.

L'acide est traité par portions de 100 gr. environ par de l'eau presque bouillante (85-90°), pour enlever toute trace d'acide minéral, dans un bēcher en pyrex de 1.000 cc. L'acide fondu surgage, et est agité au moyen d'un courant d'air comprimé arrivant à travers l'eau par une couronne de verre percée de trous; on laisse refroidir et enlève le gâteau blanc d'acide palmitique; quelques poussières noires collées à la partie inférieure sont grattées. On change l'eau distillée et recommence le traitement trois ou quatre fois.

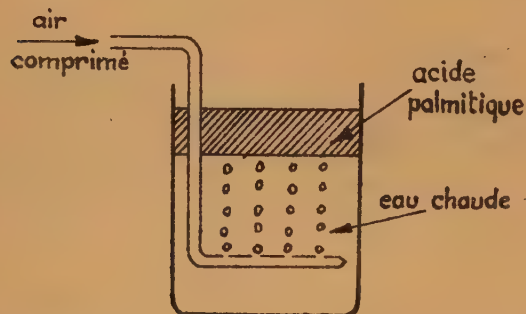


Figure 2

Le gâteau ainsi lavé est écrasé par fractions successives dans un mortier; on ajoute de l'eau distillée et jette la bouillie palmitique dans un buchner, essore et lave encore à l'eau distillée froide.

Le liquide étant bien égoutté, on lave à deux ou trois reprises avec 200 cc. d'alcool froid en essorant; 200 cc. d'alcool froid enlèvent chaque fois environ 5 gr. de produit possédant un point de fusion plus bas que l'acide brut (57-58°) le liquide alcoolique est légèrement jaune, on a donc enlevé des impuretés.

Le deuxième et surtout le troisième lavage à l'alcool donnent un liquide incolore. On lave de nouveau avec un litre environ d'eau distillée à 60-65° pour éliminer l'alcool. On essore parfaitement, reprend le produit du buchner et l'écrase dans un mortier.

Comme il contient encore des traces de poussières qui étaient parfaitement visibles sur le gâteau, pour les éliminer, on dissout l'acide

par portions de 50 à 100 gr. dans l'éther; la dissolution s'effectue dans l'entonnoir à décantation et on filtre la solution selon le dispositif ci-contre dans le ballon même qui doit servir à distiller l'éther. On recommence jusqu'à ce que tout soit traité. L'éther distillé chaque fois sert à dissoudre une nouvelle portion d'acide palmitique. On chasse les dernières traces d'éther en portant le ballon au bain-marie à 100° et produisant une aspiration à la trompe. On obtient un très beau gâteau d'acide, exempt de poussières. On le pulvérise et la poudre blanche ainsi obtenue, placée dans une assiette, est mise à sécher sous une cloche en présence de Ca Cl_2 fondu.

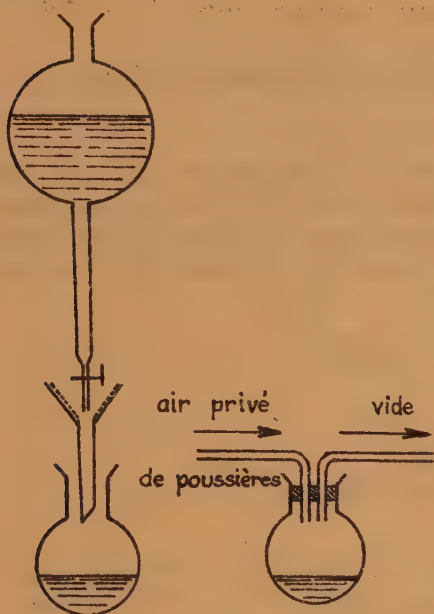


Fig.3

Au bout de quelques jours, lorsque l'eau est presque entièrement éliminée, on termine en fondant l'acide, d'abord au bain-marie, ensuite au bain de sable jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la masse, monte lentement jusqu'à 150°. On a ainsi un acide exempt d'eau, titrant pratiquement comme le précédent, 100 % d'acide palmitique. Il fond à 62°.

REMARQUE. - Dans toutes ces manipulations, nous avons évité les contacts prolongés d'acide et d'alcool, qui pourraient, donner un peu de palmitate d'éthyle, ainsi que d'évaporer à sec une solution alcoolique d'acide. D'ailleurs, une trace de palmitate, même si elle se formait, serait beaucoup moins néfaste qu'une trace d'eau, d'acide minéral ou d'alcool; l'important, pour notre étude, est d'éliminer totalement ces derniers corps.

- ACETATE DE METHYLE PUR. - Ici, la grosse difficulté est d'obtenir un ester absolument exempt d'eau ou d'alcool. Malgré sa volatilité, l'acétate de méthyle entraîne toujours un peu d'eau ou d'alcool pendant sa distillation, même avec les colonnes les plus hautes. Naturellement, de si petites quantités d'impuretés sont sans influence sur le point d'ébullition du produit. Comme nous le verrons plus loin, ce sont les anomalies constatées au cours de notre étude précise de la réaction d'acidolyse, qui nous ont amené à suspecter la pureté de l'acétate de méthyle employé et à reconnaître la présence de traces d'eau ou d'alcool.

Nous avons préparé environ 100 gr. d'acétate de méthyle par estérification directe: 2400 gr. CH_3COOH + 430 gr. CH_3OH + 250 gr. SO_4H_2 . Nous avons recueilli la portion passant entre 57 et 57°5. En redistillant, nous avons pris la fraction d'environ 800 gr. passant à 57°. C'est ce produit que nous avons utilisé au début et qui nous a conduit à des anomalies

Afin de purifier notre ester, nous avons procédé aux essais suivants :

Nous l'avons partagé en trois fractions; l'une a été mise à digérer pendant 24 h. sur anhydride phosphorique, décantée, remise à nouveau 24 h. sur une nouvelle portion de P_2O_5 , décantée à nouveau, puis distillée soigneusement dans un appareil isolé de l'extérieur par un tube à $CaCl_2$.

La 2ème fraction est chauffée pendant 24 h. à l'ébullition sur BaO anhydre, puis distillée dans le même ballon.

La 3ème fraction est chauffée pendant 24 h. au contact de calcium pur, à l'ébullition; il y a effervescence immédiate, même à froid. Au bout de ce temps, du calcium neuf ne fait plus effervescence. On distille, toujours dans les mêmes conditions. Les différents liquides obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

Après traitement par P_2O_5 :	E_{760} :	$56^{\circ}9$	$n_D^{23} = 1,3596$
" " "	BaO :	$56^{\circ}9$	$n_D^{23} = 1,3598$
" " "	Ca :	$56^{\circ}8$	$n_D^{23} = 1,3600$

Nous avons constaté que l'acétate de méthyle traité par P_2O_5 ne donnait pas, en acidolyse, de résultats comparables pour des expériences différentes, mais effectuées dans des conditions identiques; il en a été d'ailleurs de même avec d'autres esters traités de la même façon, à titre de comparaison. Nous n'avons donc retenu que le produit traité sur calcium, et encore, pour l'étude définitive des vitesses, n'avons nous utilisé qu'un ester conservé pendant deux ans sur ce métal, et distillé au moment de l'emploi.

a) ACTION DE L'ACIDE ACETIQUE SUR LE PALMITATE DE METHYLE
à 175° , en proportion équimoléculaires

Mode opératoire. - Nous avons préparé 6 petits tubes scellés comme indiqué page 13. Leur capacité variait entre 6,5 et 7 cc.; le palmitate de méthyle, solide dans les conditions normales de température ($F: 28^{\circ}$), était maintenu liquide dans une burette graduée maintenue aux environs de 40° au moyen d'une spirale chauffée électriquement, puis introduit en volumes égaux (environ 3 cc 2, correspondant sensiblement à 10 millimolécules) dans les tubes préalablement numérotés et tarés. Au moyen d'une seconde burette, on ajoutait une quantité d'acide acétique légèrement inférieure à 10 millimolécules et terminait enfin en introduisant le nombre suffisant de gouttes pour avoir exactement 10 millimolécules d'acide, c'est-à-dire le mélange équimoléculaire (Avec la burette utilisée 30 gouttes d'acide acétique pesaient 0 gr.613 ; poids moyen d'une goutte $20,4 \text{ mmgr.}$).

Les tubes étaient ensuite scellés, enfermés dans de petites gaines métalliques numérotées, puis placés dans l'étuve réglée à 175° . Au bout du temps voulu, on sort le tube choisi, le refroidit rapidement sous l'eau,

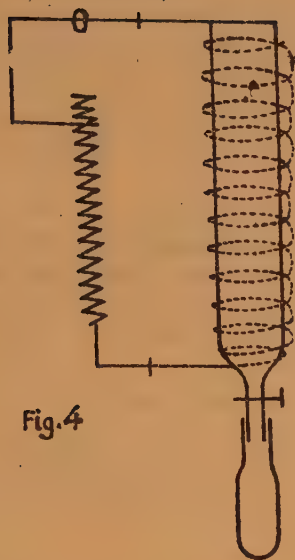


Fig. 4

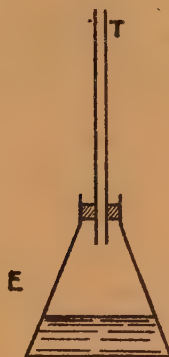


Fig. 5

et, si le contenu ne se solidifie pas, le plonge dans l'eau glacée. La solidification du contenu facilite la manipulation du tube après l'ouverture que l'on obtient par un trait de lime un

peu au dessus du niveau du contenu et application d'une pointe de verre rougie; il n'existe aucune pression à l'intérieur. Les deux parties du tube sont introduites dans un erlemmeyer E de 250 cc. puis recouverts d'eau distillée. On surmonte ce dernier d'un petit tube T de 30 cm environ et place le tout sur un bain marie jusqu'à fusion du contenu du tube; on agite, ce qui favorise la dissolution dans l'eau des produits solubles, rince le tube T avec un jet de pissette; on porte alors E sous le robinet, en

agitant; la partie huileuse du contenu se solidifie alors en grains blancs. En opérant ainsi, nous ne perdons aucune trace de produits volatils, en particulier d'acide acétique.

Le contenu de E est alors jeté sur un filtre mouillé et le filtrat recueilli dans un erlemmeyer E' de 500 cc.; on lave soigneusement E à plusieurs reprises à l'aide d'eau distillée à 50° environ contenue dans une pissette et joint ces eaux de lavage au contenu du filtre qui fond; on lave ensuite la couche huileuse qui reste sur le filtre, toujours avec de l'eau très chaude; on entraîne ainsi dans E' la totalité de l'acide acétique à l'exception du palmitate de méthyle et de l'acide palmitique; il passe également un peu de l'acétate de méthyle formé, ce qui n'a aucune importance. Il a fallu environ au total 120 cc. d'eau. C'est dans ce liquide que l'on dosera l'acide acétique restant.

Comme contrôle, on dosera l'acide palmitique formé resté sur le filtre. Pour cela, on remplace E' par E qui peut contenir des parcelles d'acide palmitique n'ayant pas été entraînées sur le filtre lors du premier lavage à l'eau chaude; on dissout alors l'acide palmitique contenu sur le filtre en l'arrosant avec de l'alcool bouillant préalablement neutralisé par quelques gouttes de soude $\frac{n}{10}$ en présence de phtaléine; on lave ainsi le filtre à plusieurs reprises, et, afin de ne rien perdre, on introduit finalement ce dernier dans E qui contient donc tout ce que l'eau chaude n'a pas dissout et en particulier la totalité de l'acide palmitique formé qui y sera dosé. Il a fallu, au total, environ 120 cc. d'alcool.

En résumé, dans E on dosera l'acide acétique en excès, et dans E' l'acide palmitique formé.

- Contrôle de la méthode analytique. - On aurait pu se demander avec raison si le fait d'arroser le filtre avec de l'eau à 50° ne risquait pas de saponifier une partie de l'acétate de méthyle formé, et, par suite, de fausser les résultats en donnant un chiffre trop grand pour la quantité d'acide acétique restant. Il n'en est rien, ainsi que le montre l'essai suivant :

0 cc.5 d'acétate de méthyle sont mélangés à environ 150 cc. d'eau à 65° et maintenus à cette température pendant 5 minutes. Au bout de ce temps une seule goutte de soude décimale provoque le virage de la solution préalablement additionnée de quelques gouttes de phtaléine. Donc aucune hydrolyse appréciable.

Nous avons également effectué la vérification suivante :

Nous avons introduit dans un petit tube dans des proportions voisines de celles de l'état d'équilibre, les quatre constituants du système étudié, soit environ :

CH^3COOH : 0,0270 gr. ou 4,550 milli. $\text{CH}^3\text{COOCH}^3$: 0,3320 gr ou 4,486 milli
palmitate: 1,261 gr. ou 4,670 mil. ac.palm. 1,204 gr. ou 4,703 milli.

Puis nous avons effectué les dosages dans les mêmes conditions que précédemment. - Résultats :

Partie aqueuse : NaOH employés: 9 cc. ($0,5057 \frac{\text{N}}{\text{I}}$), soit 4,5513 millimol

" alcoolique: " " : 9cc25 " " " 4,678 "

On retrouve donc pratiquement tout l'acide mis en jeu. Nous avons également vérifié la stabilité, à 175°, des produits employés, en les chauffant, seuls, en tubes scellés, pendant une vingtaine de jours; au bout de ce temps:

2 gr. environ d'acétate de méthyle sont versés dans un grand verre d'eau froide: virage à la première goutte de soude $\frac{\text{N}}{10}$ en présence de phtaléine.

2 gr. environ de palmitate de méthyle sont jetés sur un filtre humide puis arrosés à la manière habituelle, avec environ 150 cc. d'eau très chaude (80°); virage de l'eau de lavage à la première goutte de soude $\frac{\text{N}}{10}$

0 gr.6505 d'acide acétique (10,841 millimolécules) sont versés dans un verre d'eau, puis dosés: il a fallu utiliser 21 cc.3 de soude $0,5089 \frac{\text{N}}{\text{I}}$ soit 10,839 millimol.: toute l'acidité est retrouvée.

2,100 gr. d'acide palmitique (8,2031 mil.) et le tube qui les contenait sont introduits dans un erlemmeyer contenant 150 cc. d'alcool bouillant et neutre; après refroidissement, il a fallu verser, pour les neutraliser, 16 cc.3 de soude $0,5034 \frac{\text{N}}{\text{I}}$ soit 8,2054 millimol. Donc très bon résultat.

RESULTATS..- A titre d'exemple, nous donnerons les chiffres détaillés du dosage pour un tube par exemple; pour les autres nous consignerons les résultats dans un tableau.

Prenons le tube N° I.

Partie aqueuse

NaOH utilisée : 15,9 cc. de titre 0,510 $\frac{N}{I}$

CH³COOH libre : 15,9 x 0,510 = 8,109 millimolécules

" initial : 9,208 " "

" disparu : 1,099 " "

" " % : $\frac{1,099}{9,208} \times 100 = 11,9 \%$

Partie alcoolique

NaOH utilisée : 10,95 cc. de titre 0,1029 $\frac{N}{I}$

acide palmitique formé : 1,127 millimolécules

" " " % : $\frac{1,127}{9,208} \times 100 = 12,2 \%$

Nous avons effectué les dosages au bout de 1, 2, 5, 10, 20 et 30 jours. Nous conserverons ces durées pour tous les essais ultérieurs.

Voici le tableau résumant les résultats pour le système acide acétique - palmitate de méthyle.

Numéro des tubes	1	2	3	4	5	6
Durée en jours	1	2	5	10	20	30
$p\text{-CH}_3$ { en poids introduit { en millim.	2,5245	2,5045	2,5300	2,5700	2,5220	2,5485
	9,350	9,276	9,370	9,518	9,341	9,439
CH_3COOH { en poids introduit { en millim.	0,5525	0,5505	0,5765	0,5760	0,5590	0,567
	9,208	9,175	9,608	9,600	9,316	9,450
$p = \frac{\text{Acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,01	1,01	1,02	1,00	1,00	1,008
CH_3COOH { en millim. disparu { en %	1,099	1,678	3,616	4,619	4,765	4,823
	11,9	18,3	38,6	48,5	51,1	51,1
acide palm { en millim. formé { en %	1,127	1,718	3,590	4,576	4,703	4,829
	12,2	18,7	38,3	48,1	50,4	51,1
Moyenne %.	12,0	18,5	38,4	48,3	50,2	51,1

- Tableau I -

b) ACTION DE L'ACIDE PALMITIQUE SUR L'ACETATE DE METHYLE
à 175° en proportions équimoléculaires.

Le mode opératoire est toujours le même; nous avons préparé six tubes dont la capacité oscille entre 10,5-11 cc.

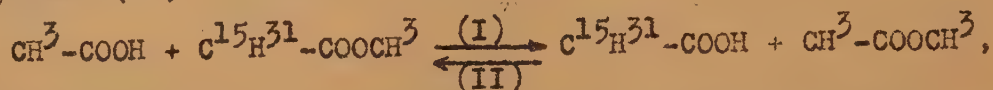
L'acide palmitique pulvérisé est introduit le premier en quantité telle que son volume, une fois fondu, augmenté de celui de la quantité correspondante d'acétate de méthyle, remplisse le tube le plus complètement possible, c'est-à-dire en laissant un espace vide aussi restreint que possible. L'acétate de méthyle est ensuite introduit et ajusté équimoléculairement avec l'acide, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Même mode de dosage que dans le cas acide acétique palmitate de méthyle.

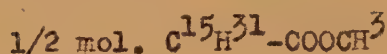
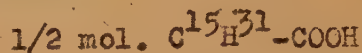
RESULTATS

Numéros des tubes	7	8	9	10	11	12
Durée en jours	1	2	5	10	20	30
$\text{CH}_3\text{CO}^2\text{CH}_3$ { en poids	1,4395	1,4781	1,4282	1,4512	1,4624	1,4553
introduit { en millim.	19,452	19,974	19,300	19,611	19,762	19,666
ac. palm. { en poids	5,0161	5,1487	4,9734	5,0725	5,0619	5,0633
introduit { en millim.	19,594	20,112	19,427	19,814	19,773	19,778
$\rho = \frac{\text{ester}}{\text{acide}}$ ou $\frac{\text{acide}}{\text{ester}}$	1,00	1,00	1,00	1,01	1,000	1,005
ac. palm. { en millim.	3,193	5,327	8,121	9,501	9,759	9,689
disparu { en %.	16,4	26,6	42,1	48,4	49,3	49,2
$\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$ { en millim.	3,134	5,293	8,126	9,467	9,176	9,691
formé { en %.	16,1	26,4	42,1	48,2	49,1	49,3
Moyenne %.	16,3	26,5	42,1	48,3	49,1	49,2

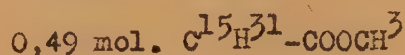
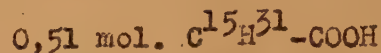
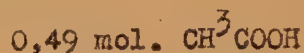
L'examen des tableaux précédents montre clairement le caractère réversible de la réaction d'acidolyse; que l'on parte du système (I) ou du système (II)



on aboutit à un état d'équilibre, les deux réactions tendant vers une même limite, obtenue lorsque environ la moitié de l'acide et de l'ester mis en jeu a disparu ; en partant d'une molécule d'acide et d'une molécule d'ester, on obtient très sensiblement à l'équilibre



ou plus exactement



- Détermination de la constante d'équilibre.-

Soit x_1 le nombre de molécules d'acide acétique transformé à la limite; nous avons, en désignant par K_1 et K_2 les constantes de vitesse d des réactions (I) et (II), et par K la constante d'équilibre

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{x_1^2}{(p-x_1)(1-x_1)}$$

C'est la formule bien connue des réactions bimoléculaires réversibles. Nous voyons qu'à 175° l'équilibre est atteint avec certitude au bout de 30 jours environ. Des essais que nous avons effectués à diverses températures, il semble résulter que, comme pour l'estérification, K est indépendant de la température. Nous avons, en utilisant les résultats fournis par le tube 6 (tableau I) :

$$K = \frac{(0,511)^2}{(1,008-0,511)(1-0,511)} = 1,074$$

Si maintenant nous considérons le système II, nous voyons que la constante d'équilibre (tableau II, tube 11):

$$K' = \frac{K_2}{K_1} = \frac{(0,491)^2}{(1,000-0,491)(1-0,491)} = 0,930$$

est bien égale sensiblement à $\frac{1}{K} = 0,931$

2°) Système double :

ac. propionique - palmitate de méthyle $\rightleftharpoons$ ac. palmitique propionate de méthyle

ACIDE PROPIONIQUE PUR. - L'acide "Merck" du commerce, distillé, a fourni une grosse fraction passant entre 139 et 140°; agitée pendant une minute environ avec 3 % de son poids d'anhydride phosphorique, puis filtrée, cette dernière, redistillée, a fourni deux fractions, qui au titrage acidimétrique ont donné les résultats suivants :

136 - 139° Masse moléculaire trouvée : 73,91

139,9 - 140° " " " : 74,07

C'est cette dernière fraction que l'on a utilisée.

PROPIONATE DE METHYLE PUR. - Il a été obtenu par estérification directe de l'acide Merck par CH_3OH . Le produit, après distillation, fournit une grosse fraction passant à 79,5 - 79,6°; cette fraction, traitée par le calcium métallique, comme l'acétate de méthyle, fut utilisée après un séjour prolongé sur ce métal. Distillé à nouveau au moment de l'emploi, l'ester obtenu passa à 79°6 en majeure partie; c'est ce produit que nous avons utilisé.

Acide palmitique et palmitate de méthyle pur. -

Mêmes produits que précédemment.

a) action de l'acide propionique sur le palmitate de méthyle

Mode opératoire et dosage. - Identiques à ceux employés pour le système acétique-palmitique.

Capacité des tubes: 7 cc. environ.

Contrôle de la méthode analytique. -

Mélange effectué :

$\text{C}^{15}\text{H}^{31}\text{-COOCH}_3$: environ 5 millim.

$\text{C}^2\text{H}^5\text{-CO}^2\text{CH}_3$: " 5 "

$\text{C}^2\text{H}^5\text{-COOH}$: 5,047 millimolécules

$\text{C}^{15}\text{H}^{31}\text{-COOH}$: 4,897 "

Retrouvé après lavage

sur filtre avec environ

120 cc. d'eau chaude :

ac. propion. 5,039 millim.

ac. palmit. 4,908 "

RESULTATS

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6
Durée en jours	1	2	5	10	20	30
$p - CH^3$ { en poids introduit { en millim.	2,5524 9,453	2,5374 9,398	2,5454 9,427	2,5331 9,382	2,5263 9,356	2,502 9,266
C^2H^5-COOH { en poids introduit { en millim.	0,6962 9,408	0,6923 9,355	0,6910 9,338	0,6917 9,347	0,6870 9,284	0,6825 9,223
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,004	1,004	1,01	1,003	1,007	1,008
C^2H^5-COOH { en millim. disparu { en %	0,8462 9,0	1,563 16,7	3,037 32,5	4,176 44,7	4,632 49,9	4,672 50,7
ac. palm. { en millim. formé { en %	0,861 9,1(5)	1,577 16,8	3,054 32,7	4,184 44,7	4,641 49,9	4,676 50,7
Moyenne %.	9,07	16,7(5)	32,6	44,7	49,9	50,7

- Tableau III -

b) action de l'acide palmitique sur le propionate de méthyle

Même technique de remplissage des tubes et de dosage que dans le cas du système acide palmitique - acétate de méthyle.

Capacité des tubes: environ 9,5 à 10 cc.

RESULTATS

Numéros des tubes	7	8	9	10	11	12
Durée en jours	1	2	5	10	20	30
ac. palm. { en poids	4,7840	5,2165	4,4350	4,8730	4,6980	5,2990
introduit { en millim.	18,687	20,376	17,324	19,035	18,351	20,699
$C^2H^5CO^2CH^3$ { en poids	1,632	1,7975	1,4945	1,6975	1,5905	1,8210
introduit { en millim.	18,545	20,426	16,982	19,289	18,073	20,693
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,007	1,002	1,02	1,01	1,01	1,000
ac. palm. { en millim.	1,870	3,610	5,783	8,281	8,992	10,178
disparu { en %.	10,0	17,7	34,0	43,5	49,6	49,2
C^2H^5-COOH { en millim.	1,819	3,520	5,707	8,193	8,877	10,163
formé { en %.	9,8	17,3	33,6	43,0	49,1	49,1
Moyenne %.	9,9	17,5	33,8	43,3	49,5	49,2

- Tableau IV -

Nous voyons que nous aboutissons au même état d'équilibre que dans le cas du système acétique-palmitique.

La constante d'équilibre, calculée d'après les résultats du tube 6, a pour valeur :

$$K = \frac{(0,507)^2}{(1,008-0,507)(1-0,507)} = 1,040$$

Celle de la réaction inverse, calculée d'après ceux du tube 12, a pour valeur :

$$K' = \frac{(0,492)^2}{(1-0,492)^2} = 0,938$$

3°) Système double



- ACIDE n-butyrique pur. - L'acide "U.S. Poulenc" distillé deux fois a fourni un coeur de distillation passant à 162-162,5°. Cette fraction a été agitée une minute environ avec 3 % de son poids d'anhydride phosphorique, filtrée et distillée ; nous avons retenu la portion du distillat passant à 162°5 - Le dosage acidimétrique a fourni pour masse moléculaire 87,98 (au lieu de 88).

n-butyrate de méthyle - Il a été obtenu par estérification directe du produit précédent par l'alcool méthylique.

La fraction passant à 102-102,3° a été traitée par le calcium métallique comme les homologues inférieurs, puis distillée; on a utilisé le produit passant à 102°3.

a) Action de l'acide n-butyrique sur le palmitate de méthyle

- Mode opératoire et dosage. - Identique à ceux employés pour le système acétique-palmitique, sauf que, pour le dosage on lave le contenu du filtre avec de l'eau presque bouillante et en plus grande quantité (environ 250 cc.)

- Capacité des tubes. - 7 cc. environ.

- Contrôle de la méthode analytique

mélange effectué:

$C^{15}H^{31}-CO^2CH^3$: environ 5 millim.

$C^3H^7-CO^2CH^3$: " 5 "

C^3H^7-COOH : " 5,187 "

$C^{15}H^{31}-CO^2H$: " 5,112 "

Retrouvé, après lavage

sur filtre avec environ

250 cc. d'eau très chaude:

C^3H^7-COOH : 5,177 millim.

$C^{15}H^{31}-CO^2H$: 5,121 "

RESULTATS

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6
Durée en jours	1	2	5	10	20	30
$p-CH^3$ { en poids introduit { en millim.	2,7400 10,148	2,7125 10,046	2,6900 9,963	2,7305 10,113	2,7245 10,090	2,5393 9,405
$C^3H^7CO^2H$ { en poids introduit { en millim.	0,8925 10,142	0,8855 10,062	0,8715 9,903	0,8845 10,051	0,8810 10,011	0,8328 9,463
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,000	1,001	1,006	1,006	1,007	1,006
C^3H^7COOH { en millim. disparu { en %.	1,054 10,4	1,768 17,6	3,197 32,3	4,467 44,4	5,115 51,0	4,843 51,5
ac. palm. { en millim. formé { en %.	1,054 10,4	1,795 17,8	3,187 32,2	4,462 44,4	5,125 51,1	4,725 50,2
Moyenne %.	10,4	17,7	32,3	44,4	51,1	50,8

La constante d'équilibre, calculée d'après les données et résultats relatifs au tube 6 a pour valeur :

$$K = \frac{(0,508)^2}{(1,006-0,508)(1-0,508)} = 1,053$$

b) Action de l'acide palmitique sur le butyrate de méthyle

Mêmes modes de remplissage et de dosage que dans les cas précédents.

- Volume des tubes : environ 10 cc.

RESULTATS

Numéros des tubes	7	8	9	10	11	12
Durée en jours	1	2	5	10	20	30
ac. palm. { en poids	3,7570	4,5065	4,8365	4,418	3,6885	3,6891
introduit { en millim.	14,675	17,603	18,893	17,257	14,408	14,410
$C^3H^7CO^2CH^3$ { en poids	1,5155	1,7790	1,9075	1,7600	1,4815	1,4694
introduit { en millim.	14,857	17,441	18,701	17,255	14,524	14,406
$p = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,010	1,009	1,01	1,000	1,008	1,000
ac. palm. { en millim.	1,466	3,421	6,678	7,822	6,962	7,154
disparu { en %.	9,9	19,6	35,7	45,3	48,3	49,6
C^3H^7COOH { en millim.	1,337	3,251	6,502	7,650	6,834	7,007
formé { en %.	9,1	18,6	34,7	44,3	47,4	48,7
Moyenne %.	9,5	19,1	35,2	44,8	47,9	49,0

D'après les données du tube 12, la constante d'équilibre a pour valeur :

$$K' = \frac{(0,490)^2}{(1-0,490)^2} = 0,923$$

4°) Action de l'acide n-valérique sur le palmitate de méthyle.

- Acide valérique pur.- Nous avons employé de l'acide valérique pur "Merck" que nous avons distillé deux fois. Le coeur de distillation, passant à 84°/14mm a été agité pendant une minute environ avec 3 % de son poids d'anhydride phosphorique, filtré, puis distillé. Nous avons pris le coeur de cette dernière distillation, passant à 84° sous 14 mm.

Le dosage acidimétrique a fourni pour masse moléculaire 102,07 (au lieu de 102).

- Mode opératoire.- Identique aux précédents.

- Dosage.- L'acide étant déjà beaucoup moins soluble dans l'eau que ses homologues inférieurs, il faut au moins 700 cc. d'eau presque bouillante pour entraîner la totalité dans le filtrat ; avec 750 cc. on entraîne tout l'acide.

- Capacité des tubes.- 7 à 7 cc.5 environ.

- Contrôle de la méthode analytique.-

Mélange effectué :

$C^{15}H^{31}CO_2CH_3$: environ 5 millimolécules

$C^4H^9CO_2CH_3$: " 5 " "

C^4H^9COOH : " 4,428 " "

$C^{15}H^{31}CO_2H$: " 5,334 " "

Retrouvé après lavage
sur filtre avec 750 cc.
d'eau très chaude :

C^4H^9COOH : 4,441 milli.

$C^{15}H^{31}CO_2H$: 5,325 "

RESULTATS :

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6
Durée en jours	1	2	5	11	22	30
p-CH ³ { en poids	2,5435	2,5285	2,5223	2,5160	2,5323	2,5347
introduit { en millim.	9,420	9,365	9,342	9,319	9,379	9,388
C ⁴ H ⁹ CO ² H { en poids	0,9614	0,9534	0,9454	0,9493	0,9644	0,9560
introduit { en millim.	9,4250	9,347	9,268	9,307	9,455	9,373
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,000	1,002	1,007	1,001	1,000	1,001
C ⁴ H ⁹ CO ² H { en millim.	0,9835	1,795	3,256	4,329	4,741	4,698
disparu { en %.	10,4	19,2	35,1	46,5	50,5	50,1
ac. palm. { en millim.	0,9534	1,794	3,271	4,329	4,690	4,675
formé { en %.	10,1	19,2	35,3	46,5	50,0	49,9
Moyenne %.	10,2	19,2	35,2	46,5	50,3	50,0

- Tableau VII -

La constante d'équilibre, calculée d'après les données relatives au tube n°5, a pour valeur :

$$K = \frac{(0,503)^2}{(1-0,503)^2} = 1,024$$

Nous n'avons pas étudié l'action de l'acide palmitique sur le valérianate de méthyle, les résultats obtenus jusqu'ici mettant suffisamment en évidence le caractère réversible de la réaction d'acidolyse.

Nous voyons que les quatre premiers termes de la série des acides acycliques à chaîne saturée normale ont même limite d'acidolyse, obtenue lorsque 50 à 51 % de l'acide sont entrés en réaction.

Nous déterminerons la limite pour les acides caproïque, oenanthique et caprylique en étudiant le déplacement de l'équilibre par variation de concentration. Nous verrons, comme on pouvait s'en douter, qu'elle est la même que pour les homologues inférieurs.

Nous nous sommes alors demandé si, en opérant avec des acides substitués ou des acides aromatiques, nous pourrions avoir une limite différente. Nous avons été limité dans notre choix par la nécessité d'avoir à doser un mélange d'un acide soluble et d'un acide insoluble dans l'eau. Nous avons utilisé les acides isobutyrique (diméthylacétique), triméthylacétique, phénylacétique et benzoïque.

Action de l'acide isobutyrique sur le palmitate de méthyle.

Acide isobutyrique pur. - L'acide isobutyrique "pur Poulenç" contenant de l'eau en quantité notable, a été distillé avec du benzène; après avoir éliminé la portion de tête, nous avons retenu la fraction passant entre 154 et 155°; celle-ci a été agitée pendant une minute avec 3 % environ de son poids d'anhydride phosphorique, filtrée et distillée; nous avons utilisé pour l'acidolyse la fraction de cette dernière distillation passant à 154,5-155°.

Le dosage acidimétrique a fourni pour masse moléculaire 88,5 (au lieu de 88).

- Mode opératoire. - Identique aux précédents

- Capacité des tubes - environ 8 cc.

- Dosage. - 450 cc. d'eau presque bouillante suffisent pour séparer la totalité de l'acide soluble.

- Contrôle de la méthode analytique. -

Mélange effectué :

$C^{15}H^{31}-CO^2CH^3$: environ 5 millim.

$C^3H^7-COOCH^3$: " 5 "

C^3H^7COOH : " 5,516"

$C^{15}H^{31}-CO^2H$: " 5,822"

Retrouvé après lavage

sur filtre avec 450 cc.

d'eau très chaude:

C^3H^7COOH : 5,505 millim.

$C^{15}H^{31}-CO^2H$: 5,828 "

RESULTATS

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6
Durée en jours	1	2	5	12	32	50
p - CH ³ { en poids	2,7205	2,6911	2,6883	2,694	2,6722	2,6883
introduit { en millim.	10,076	9,967	9,9566	9,9777	9,897	9,957
C ³ H ⁷ -COOH { en poids	0,8731	0,8786	0,8709	0,8757	0,8667	0,8692
introduit { en millim.	9,9216	9,9841	9,8966	9,9511	9,849	9,877
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,015	1,002	1,006	1,002	1,004	1,008
C ³ H ⁷ -COOH { en millim.	1,639	2,636	4,089	4,901	4,950	4,979
disparu { en %.	16,5	26,4	41,3	49,2	50,2	50,4
ac. palm. { en millim.	1,547	2,6007	4,040	4,873	4,899	4,949
formé { en %.	15,6	26,1	40,8	49,0	49,7	50,1
Moyenne %.	16,0	26,2	41,0	49,1	50,0	50,2

- Tableau VIII -

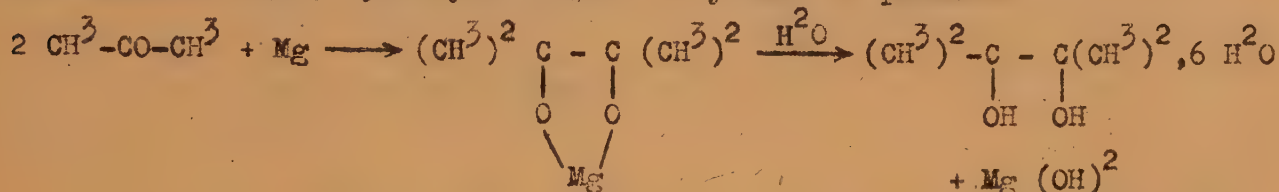
La constante d'équilibre calculée d'après les données du tube 6
a pour valeur :

$$K = \frac{(0,502)^2}{(1,008-0,502)(1-0,502)} = 1,000$$

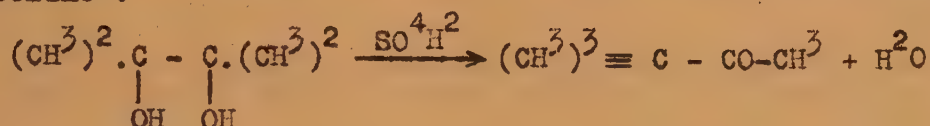
Action de l'acide triméthylacétique sur le palmitate de méthyle.

Acide triméthylacétique pur - Nous avons préparé cet acide à l'état pur selon les indications de "Synthèses organiques" (1).

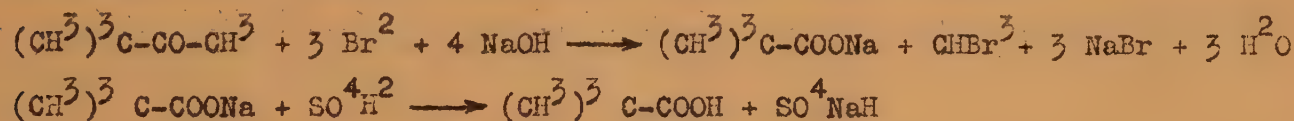
Par action de l'acétone sur le magnésium en milieu benzénique anhydre et en présence de chlorure mercurique, on obtient le pinacolate de magnésium, qui, hydrolysé fournit l'hydrate de pinacone :



L'hydrate de pinacone, traité par SO_4H^2 6N, est transformé en pinacolone :



Celle-ci, traitée enfin par $\text{Br}^2 + \text{NaOH}$ donne le triméthylacétate de sodium, qui, acidifié par SO_4H^2 , fournit l'acide cherché :



L'acide obtenu est dissout dans le benzène, et la solution, distillée, fournit, après élimination de la fraction de tête contenant C_6H_6 et la totalité de l'eau, un acide passant à 162° sous 760 mm de mercure. Le coeur de distillation de cette dernière portion passe à la même température et fond à 34.5° . Le dosage acidimétrique fournit pour masse moléculaire 101,7 (au lieu de 102).

Mode opératoire. - Il est difficile d'introduire l'acide solide dans les tubes, car, une fois pulvérisé, les grains s'agglomèrent et passent difficilement dans la douille de l'entonnoir. Aussi avons-nous procédé comme avec le palmitate de méthyle : l'acide, préalablement fondu était introduit dans la burette chauffée électriquement aux environs de 60° ; une difficulté survenait alors du fait que l'acide se solidifiait dans le robinet et la pointe de la burette; nous y avons remédié en chauffant ceux-ci à distance avec un radiateur parabolique électrique. Nous avons pu ainsi ajuster exactement la quantité d'acide sur celle du palmitate de méthyle.

- Capacité des tubes : 7,5 à 7 cc.

Dosage. - Avec 500 cc. d'eau presque bouillante, on extrait sur le filtre la totalité de l'acide triméthylacétique.

Contrôle de la méthode analytique :

Mélange effectué :

$C^{15}H^{31}-CO^2CH^3$: environ 5 millim.

$(CH^3)^3C-CO^2H$: 5,169 millim.

$C^{15}H^{31}-CC^2H$: 4,067 millim.

Retrouvé, après lavage

sur filtre avec 500 cc.

d'eau très chaude :

$(CH^3)^3C-CO^2H$: 5,110 mill.

$C^{15}H^{31}-CO^2H$: 4,076 "

RESULTATS :

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6
Durée en jours	1	2	5	20	71	229
$p-CH^3$ { en poids introduit { en millim.	2,5179 9,325	2,5220 9,341	2,5500 9,444	2,5160 9,318	2,5083 9,290	2,5254 9,353
$(CH^3)^3C-CO^2H$ (en poids introduit (en millim.	0,9471 9,285	0,9681 9,491	0,9750 9,559	0,9990 9,794	0,9503 9,316	0,9510 9,323
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,004	1,015	1,012	1,05	1,002	1,003
$(CH^3)^3C-CO^2H$ (en millim. disparu { en %.	0,556 6,00	0,958 10,2	1,833 19,4	3,926 42,1	4,606 49,6	5,706 50,5
ac. palm. { en millim. formé { en %.	0,550 5,93	0,953 10,2	1,824 19,3	3,936 42,2	4,568 49,1	4,588 49,2
Moyenne %.	6,0	10,2	19,4	42,2	49,4	49,8

REMARQUE - L'expérience ayant été mise en route peu de temps avant la déclaration de guerre, les tubes 5 et 6 n'ont pu être dosés dans les délais habituels. Ils sont restés un an à température ordinaire, puis chauffés à nouveau à 175°:

Tube 5 : 71 jours à 175° et 447 jours à température ordinaire

Tube 6 : 229 " " 400 " " "

La constante d'équilibre, calculée d'après les données relatives au tube 6 a pour valeur :

$$K = \frac{(0,498)^2}{(1,003-0,498)(1-0,498)} = 0,978.$$

Action de l'acide phénylacétique sur le palmitate de méthyle

Acide phénylacétique pur.- L'acide pur "Prolabo" a été fondu et maintenu quelques minutes vers 140° de façon à éliminer les dernières traces d'humidité qu'il aurait pu retenir ; après refroidissement il a été pulvérisé, le produit fondu est absolument incolore; l'acide ainsi traité fond à 77 - 77,2°.

Le dosage acidimétrique a fourni pour masse moléculaire 136,0 (théorie: 136).

Mode Opératoire.- On introduit d'abord l'acide phénylacétique, puis le palmitate de méthyle que l'on ajuste sur la quantité d'acide.

Capacité des tubes.- environ 7 cc.

Dosage.- Il faut environ 600 cc. d'eau presque bouillante pour extraire tout l'acide soluble.

Contrôle de la méthode analytique :

Mélange effectué :

$C^{15}H^{31}-CO^2CH^3$: 5 millim. environ

$C^6H^5-CH^2-CO^2-CH^3$: id.

$C^6H^5-CH^2-COOH$: 4,852 millim.

$C^{15}H^{31}-CO^2H$: 4,947 millim.

Retrouvé après lavage sur filtre

avec 600 cc. H^2O très chaude

$C^6H^5-CH^2-COOH$: 4,796 millim.

$C^{15}H^{31}-CO^2H$: 5,014 "

RESULTATS :

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6
Durée en jours	1	2	5	10	20	40
p-CH ³ { en poids introduit { en millim.	2,5503 9,445	2,5116 9,302	2,5210 9,337	2,5368 9,395	2,5014 9,264	2,5046 9,276
C ⁶ H ⁵ CH ² CO ² H { en poids introduit { en millim.	1,2827 9,431	1,2644 9,297	1,2699 9,337	1,2787 9,402	1,2595 9,261	1,2619 9,278
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,001	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
C ⁶ H ⁵ CH ² COOH { en millim. disparu { en %.	0,9494 10,0	2,130 23,0	3,584 38,4	4,566 48,6	4,723 51,0	4,715 50,8
ac. palm. { en millim. formé { en %.	1,002 10,6	2,108 22,6	3,596 38,5	4,588 48,8	4,712 50,9	4,736 51,0
Moyenne %.	10,3	22,8	38,5	48,7	51	50,9

- Tableau X -

La constante d'équilibre, d'après les résultats des tubes 5 et 6 a pour valeur :

$$K = \frac{(0,510)^2}{(1-0,510)^2} = 1,083$$

Action de l'acide benzoïque sur le palmitate de méthyle.

Acide benzoïque pur. - De l'acide pur, obtenu par oxydation du toluène a été fondu jusqu'à 140°, maintenu et agité pendant quelques instants à cette température, puis pulvérisé après refroidissement. Le produit obtenu fond à 121°.

Le dosage acidimétrique de l'acide dissous dans l'eau chaude donne pour masse moléculaire 121,98 (au lieu de 122).

Mode opératoire - On introduit l'acide benzoïque, puis la quantité correspondante de palmitate de méthyle.

Capacité des tubes : 7 cc. environ

Dosage. - L'acide benzoïque étant beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, on arrive très bien à le séparer de l'acide palmitique par lavage sur filtre avec environ 700 cc. d'eau très chaude.

Contrôle de la méthode analytique :

Mélange effectué :

$C^{15}H^{31}-CO^2CH^3$	: 5 millim. environ	Retrouvé après lavage sur filtre
$C^6H^5COOCH^3$	: 5 " " "	avec de l'eau très chaude :
C^6H^5COOH	: 4,732 millim.	C^6H^5COOH : 4,714 millim.
$C^{15}H^{31}-CO^2H$	: 5,145 " " "	ac. palm. : 5,130 "

RESULTATS

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6	
Durée en jours	1	2	5	10	60	180	
p - CH ³ { introduit {	en poids	2,5500	2,5226	2,5467	2,5320	2,5485	2,4814
	en millim.	9,444	9,343	9,432	9,374	9,439	9,190
C ⁶ H ⁵ CO ² H { introduit {	en poids	1,1571	1,1413	1,1511	1,1415	1,1500	1,1218
	en millim.	9,484	9,355	9,435	9,356	9,426	9,195
p = $\frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$		1,004	1,001	1,000	1,001	1,001	1,000
C ⁶ H ⁵ CO ² H { disparu {	en millim.	0,407	0,849	1,350	2,189	4,392	4,474
	en %.	4,31	9,0	14,3	23,4	46,5	48,7
ac. palm. { formé {	en millim.	0,447	0,826	1,324	2,2667	4,365	4,473
	en %.	4,64	8,8	14,0	24,2	46,3	48,7
Moyenne %.		4,5	8,9	14,2	23,8	46,4	48,7

- Tableau XI -

La constante K, calculée d'après les données relatives au tube 6 a pour valeur :

$$K = \frac{(0,487)^2}{(1-0,487)^2} = 0,901$$

L'acide benzoïque étant un acide aromatique, nous avons également étudié la réaction inverse, action de l'acide palmitique sur le benzoate de méthyle.

Action de l'acide palmitique sur le benzoate de méthyle

Benzoate de méthyle pur - Il a été préparé par estérification directe de l'acide benzoïque par CH_3OH . Le produit obtenu après rectification a été mis en contact pendant 10 jours avec du sodium en fils, filtré et distillé. On a retenu le produit passant à 91-91,5°; sous 20 mm.

Mode opératoire - Identique à celui employé pour le système acétate de méthyle - acide palmitique.

Capacité des tubes: 7 cc. environ

RESULTATS :

Numéros des tubes	7	8	9	10	11	12
Durée en jours	1	2	5	10	102	30
ac. palm. { en poids	2,5372	2,5332	2,5511	2,5404	2,5588	2,5501
introduit { en millim.	9,911	9,895	9,965	9,923	9,995	9,961
$\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{CH}^3$ { en poids	1,3416	1,3394	1,3455	1,3420	1,3478	1,3501
introduit { en millim.	9,864	9,848	9,893	9,867	9,910	9,927
$\rho = \frac{\text{acide}}{\text{ester}}$ ou $\frac{\text{ester}}{\text{acide}}$	1,004	1,004	1,007	1,005	1,010	1,003
ac. palm. { en millim.	0,289	0,471	0,988	1,714	5,145	3,761
disparu { en %.	2,9	4,9	9,9	17,3	51,8	36,9
$\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$ { en millim.	0,208	0,392	0,912	1,619	5,075	3,650
formé { en %.	2,1	4,0	9,2	16,4	51,2	36,8
Moyenne en %.	2,5	4,5	9,6	16,9	51,5	36,8

D'après les données du tube 11, la constante d'équilibre a pour valeur :

$$K' = \frac{(0,515)^2}{(1,01-0,515)(1-0,515)} = 1,105$$

CONCLUSIONS -

1°) L'acidolyse est une réaction limitée : il y a partage de l'alcool entre les deux acides, et l'équilibre est obtenu lorsque les quatre constituants se trouvent dans des proportions très sensiblement égales.

2°) Pour les acides acycliques, à chaîne normale ou ramifiée saturée, cette limite est pratiquement indépendante de la nature de l'acide. Elle oscille entre 50 et 51 % d'acide transformé.

Pour l'acide benzoïque elle est légèrement inférieure et égale à 49 %.

REMARQUE. - Nous avons essayé l'action, sur le palmitate de méthyle, de l'acide trichloracétique, mais sans succès. A 175° au bout de 24 heures, le contenu du tube avait fortement bruni, ce qui rendait le titrage impossible; pour les durées supérieures, le contenu avait entièrement charbonné; de plus, une forte pression régnait à l'intérieur des tubes, même après refroidissement.

A 100°, mêmes phénomènes, mais beaucoup moins prononcés; seulement il y a une telle discordance entre les pourcentages d'acide soluble disparu et d'acide insoluble formé, qu'il faut abandonner cette étude; il apparaît de plus une acidité supplémentaire provenant sans doute d'une décomposition partielle de $\text{CCl}_3\text{-COOH}$.

Chapitre IV

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Variation de la limite d'acidolyse avec la concentration

Nous allons montrer maintenant que la loi du déplacement de l'équilibre par variation de la concentration s'applique parfaitement à la réaction d'acidolyse. Nous en avons effectué la vérification pour les sept premiers termes de la série des acides acycliques à chaîne saturée normale. Toutefois, pour le dernier, l'acide caprylique, nous nous sommes borné, en raison de la difficulté du dosage, à déterminer simplement la constante d'équilibre K.

- Produits employés.- Ce sont les mêmes que ceux ayant servi à la détermination de la limite.

- Mode opératoire.- Il reste le même, les tubes étant toujours garnis de façon à présenter un espace vide aussi restreint que possible.

- Dosage.- Jusqu'à l'acide valérique inclusivement, le dosage s'effectue comme précédemment, les acides étant suffisamment solubles pour pouvoir être totalement séparés de la partie insoluble par lavage sur filtre avec de l'eau très chaude.

Il n'en est plus de même des acides caproïque, oenanthique, et caprylique pour lesquels nous avons utilisé une nouvelle méthode de séparation étant donnée leur très faible solubilité dans l'eau. Cette méthode n'est d'ailleurs plus utilisable pour les acides suivants, leur insolubilité étant pratiquement totale.

Méthode de dosage des acides caproïque ou oenanthique en présence d'acide palmitique.- Cette méthode est basée sur les remarques suivantes:

- 1°) Ces acides ont une faible solubilité dans l'eau
- 2°) Ils sont entraînés par la vapeur d'eau
- 3°) Ils sont liquides à température ordinaire (l'acide caproïque fond à -2° , et l'acide oenanthique à $-10^{\circ}5$).

On emploie l'appareil figuré ci-dessous.

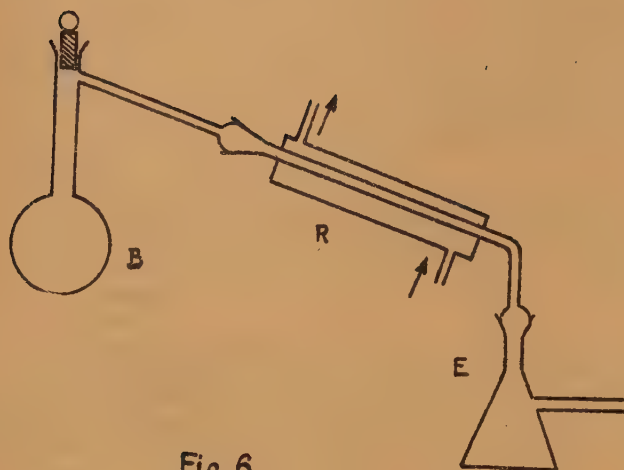


Fig. 6

B = ballon à distiller de 500 cc en pyrex, à tubulure latérale, fermé par un bouchon émeri; la tubulure peut s'adapter à un réfrigérant R s'adaptant lui-même à une fiole de filtration E. Les liaisons entre les différentes parties se font par rodages.

Technique du dosage : une fois ouvert, le tube scellé est introduit dans B rempli au $\frac{2}{3}$ d'eau; le liquide est alors distillé. La vapeur d'eau entraîne la presque totalité de l'acide sous forme de goutte-

lettes liquides, ainsi que quelques grains d'acide palmitique solide. Les acides caproïque ou oenanthique étant liquides et légèrement solubles sont facilement entraînés et passent entièrement dans E, il n'en reste ni dans B ni dans le reste de l'appareil; l'acide palmitique solide et insoluble, y arrive en petits grains et en faible quantité; quelques-uns de ces grains restent dans les tubulures et le réfrigérant, la majeure partie de l'acide restant dans B; on constate d'ailleurs que l'acide palmitique commence à être entraîné vers la fin de l'opération c'est-à-dire lorsque presque tout l'acide caproïque ou oenanthique est passé.

Nous avons donc, dans E, de l'eau, de l'acide caproïque qui surnage, et quelques grains d'acide palmitique solide. On peut alors doser directement dans ce mélange l'acide caproïque ou l'acide oenanthique, la présence d'acide palmitique solide ne gênant pas.

Après dosage le liquide est filtré; sur le filtre se trouve donc l'acide palmitique qui était contenu dans E.

On remet alors E en place et introduit dans B (qui ne contient plus que la majeure partie de l'acide palmitique et quelques centimètres cubes d'eau) environ 250 cc. d'alcool à 96° préalablement neutralisé; on en distille environ 100 cc. dans E après avoir vidé le réfrigérant de son eau. De l'alcool chaud ruisselle ainsi dans tout l'appareil et dissout toute trace d'acide palmitique que l'on retrouve ainsi dans E en solution alcoolique.

Avec un entonnoir, on verse cette solution dans B, lave soigneusement E avec de l'alcool neutre que l'on joint au précédent, puis introduit dans le ballon le filtre contenant l'acide palmitique. On agite pour bien dissoudre ce dernier et le dose enfin directement dans B au moyen d'une solution alcaline $\frac{N}{2}$.

- Variation de la limite avec la concentration. -

Rappelons la formule déjà citée des réactions bimoléculaires réversibles :

$$K = \frac{x_1^2}{(p-x_1)(1-x_1)}$$

ou $(K-1)x_1^2 - K(p+1)x_1 + Kp = 0$

x_1 désignant le nombre de molécules d'acide transformé à la limite, et p le nombre de molécules d'acide mis en oeuvre pour une molécule d'ester ou inversement.

Nous avons, pour chacun des acides étudiés, donné à p les valeurs successives 1, 2, 3, 4, 5. - Pour chaque valeur de p , nous avons utilisé deux tubes, ouverts, l'un au bout de 30 jours, l'autre au bout de 40 jours ou plus, afin de contrôler si nous étions bien à la limite.

L'expérience $p = 1$ nous ayant servi à déterminer la valeur de K , nous avons vérifié la concordance des résultats expérimentaux et des résultats calculés correspondants, au moyen de cette valeur, pour les autres valeurs de p .

1 - Acide acétique - palmitate de méthyle

	Durée en jours	pal.méthyle intro.(Mill)	CH ³ COOH intr. en millim.	K	X ₁	
					calculé	trouvé
$p = 1,008$	30	9,350	9,208	1,074	0,511	0,511
	40	9,440	9,575			
$p = 1,984$	30	9,340	18,533	1,074	0,675	0,677
	40	9,573	18,941			
$p' = 3,000$	30	9,380	28,145	1,074	0,761	0,760
	40	9,461	28,133			
$p = 4,000$	30	9,443	37,680	1,074	0,809	0,810
	40	9,343	37,376			
$p = 5,021$	30	9,478	47,311	1,074	0,843	0,839
	40	9,448	47,445			

2 - Acide propionique - palmitate de méthyle

	Durée en jours	p-CH ³ intro. en millim.	C ² H ⁵ COOH int en millim.	K	X ₁	
					calculé	trouvé
p = 1,008	30	9,266	9,223	1,040	0,507	0,507
	40	9,422	9,528			
p = 2,000	30	9,406	18,769	1,040	0,672	0,680
	40	9,041	18,142			
p = 3,012	30	9,251	27,905	1,040	0,757	0,769
	40	9,198	27,712			
p = 4,017	30	9,312	37,406	1,040	0,806	0,819
	40	9,279	37,451			
p = 5,037	30	9,072	45,694	1,040	0,840	0,853
	40	9,267	46,448			

- Tableau XIV -

3 - Acide n-butyrique - palmitate de méthyle

	Durée en jours	p-CH ³ introd. en millim.	C ³ H ⁷ -COOH int. (millim.)	K	X ₂	
					calculé	trouvé
p = 1,006	30	9,378	9,341	1,053	0,508	0,508
	40	9,405	9,463			
p = 2,007	30	9,311	18,710	1,053	0,683	0,677
	40	9,465	18,988			
p = 3,000	30	9,388	28,211	1,053	0,758	0,757
	40	9,335	27,989			
p = 4,000	30	9,384	37,527	1,053	0,811	0,824
	40	9,359	37,442			
p = 5,000	30	9,350	46,703	1,053	0,840	0,868
	40	9,385	46,955			

- Tableau XV -

4 - Acide n-valérique - palmitate de méthyle

	Durée en jours	p-CH ³ introd. en millim.	C ⁴ H ⁹ -COOH int.(mill.)	K	X ₁	
					calculé	trouvé
ρ = 1,000 {	30	9,388	9,372	1,024	0,503	0,503
	44	9,442	9,472			
ρ = 2,004 {	32	9,265	18,593	1,024	0,668	0,675
	44	9,261	18,565			
ρ = 3,068 {	32	9,216	27,718	1,024	0,758	0,766
	41	9,126	28,000			
ρ = 4,010 {	34	9,220	37,097	1,024	0,804	0,809
	42	9,229	37,017			
ρ = 4,987 (	41	9,279	46,277	1,024	0,838	0,829

- Tableau XVI -

5 - Acide n-Caproïque - palmitate de méthyle

	Durée en jours	p-CH ³ introd. en millim.	C ⁵ H ¹¹ -COOH int.(mill.)	K	X ₁	
					calculé	trouvé
ρ = 1,007 {	37	9,382	9,279	0,997	0,499	0,499
	45	9,245	9,183			
ρ = 1,994 {	40	9,440	18,832	0,997	0,658	0,663
	47	9,164	18,308			
ρ = 2,992 {	30	9,261	27,726	0,997	0,746	0,760
	41	9,262	27,715			
ρ = 3,987 {	40	9,326	37,187	0,997	0,795	0,804
	50	9,393	37,551			
ρ = 5,000 {	42	9,375	46,875	0,997	0,828	0,835
	49	9,357	46,705			

- Tableau XVII -

6 - Acide oenanthique - palmitate de méthyle

	Durée en jours	p-CH ³ introd. en millim.	C ⁶ H ¹³ -COOH int.(mill.)	K	X ₁	
					calculé	trouvé
p = 1,002 {	30	9,412	9,394	1,053	0,507	0,507
	46	9,316	9,357			
p = 2,002 {	32	9,308	18,635	1,053	0,675	0,668
	49	9,196	18,405			
p = 3,002 {	33	9,399	28,210	1,053	0,758	0,767
	52	9,253	27,787			
p = 4,000 {	34	9,479	37,911	1,053	0,807	0,804
	54	9,381	37,536			
p = 5,004 {	37	9,184	45,985	1,053	0,839	0,828
	55	9,335	46,688			

- Tableau XVIII -

7 - Acide caprylique - palmitate de méthyle

En raison de la durée et de la difficulté du dosage, nous nous sommes borné à la détermination de la constante K ; voici le résultat, moyenne de trois déterminations :

$$X_1 = 0,502 \quad p = 1,003 \quad K = 1,010$$

8 - Acide palmitique - acétate de méthyle

	Durée en jours	ac. palm. introduit (en millim.)	CH ³ -CO ² CH ³ introduit en millim.	K	X _L	
					calculé	trouvé
p = 1,002 {	20	19,773	19,762	0,930	0,491	0,491
	40	19,778	19,666			
p = 2,16 {	34	11,420	22,700	0,930	0,673	0,662
	50	11,202	22,686			
p = 3,24 {	35	11,350	34,117	0,930	0,753	0,747
	51	10,768	32,270			
p = 4,30 {	35	10,633	42,397	0,930	0,800	0,797
	51	10,663	42,621			
p = 5,38 (	52	11,379	56,796	0,930	0,834	0,832

- Tableau XIX -

CONCLUSION - Ces tableaux montrent que l'accord est très satisfaisant entre le calcul et l'expérience, et que la loi du déplacement de l'équilibre par variation de la concentration s'applique aux phénomènes d'acidolyse que nous avons étudiés, sans que l'on puisse relever aucune différence notable entre les sept premiers termes de la série des acides acycliques à chaîne saturée normale.

Nous voyons, en outre, (en examinant le tableau XIX) que la même loi s'applique bien aux réactions effectuées dans les deux sens. Il suffit d'établir la comparaison avec le tableau XIII (page 47).

Détermination de la constante d'équilibre K. - Les déterminations de K relatives aux différents acides étudiés ont été effectuées dans chaque cas. Nous résumerons ces valeurs dans un même tableau :

Acide	ρ	$p - CH^3$	x_1	K
acétique	1.008	1 mol.	0,511	1.074
propionique	1.008	"	0,507	1.040
n-butyrique	1.006	"	0,508	1.053
n-valérique	1.000	"	0.503	1.024
n-caproïque	1.007	"	0.499	0,997
oenanthique	1.002	"	0.507	1.053
caprylique	1.003	"	0.502	1.010
isobutyrique	1.008	"	0.502	1.000
triméthylacétique	1.003	"	0.498	0,978
phénylacétique	1.000	"	0.510	1.083
benzoïque	1.000	"	0.487	0,901

- Tableau XX -

En ce qui concerne les trois premiers termes, ainsi que l'acide benzoïque, pour lesquels nous avons étudié la réaction inverse (action de l'ester méthylique correspondant sur l'acide palmitique), nous constatons, comme il fallait s'y attendre, que les deux constantes d'équilibre sont très sensiblement l'inverse l'une de l'autre; nous avons

$$K' \neq \frac{1}{K}$$

Système	K	$\frac{1}{K}$	K'
acétique-palmitique	1.074	0.931	0.930
propionique-palmitique	1.040	0.961	0.938
n-butyrique-palmitique	1.053	0.950	0.923
benzoïque-palmitique	0.901	1.109	1.105

- Tableau XXI -

Chapitre V

Etude de la vitesse de réaction

L'Acidolyse, réaction bimoléculaire réversible

L'acidolyse, dans les conditions où nous nous plaçons, est une réaction bimoléculaire réversible, et nous allons vérifier qu'elle en suit bien la loi.

Le système étant toujours maintenu à température constante (175°) et la concentration moléculaire égale à 1, on sait que, x désignant la fraction de molécule gramme d'acide ou d'ester transformé au temps t, les vitesses des deux réactions inverses ont pour valeur :

$$\begin{aligned} v_1 &= K_1 (1-x)^2 \\ v_2 &= K_2 x^2 \end{aligned}$$

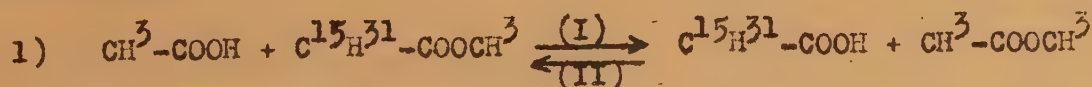
La vitesse observée V sera :

$$V = \frac{dx}{dt} = v_1 - v_2 = K_1 (1-x)^2 - K_2 x^2, \quad (1)$$

ce qui donne, en intégrant et tenant compte des conditions initiales $t = 0, x = 0$:

$$L \frac{1 - x(1 - \sqrt{\frac{K_2}{K_1}})}{1 - x(1 + \sqrt{\frac{K_2}{K_1}})} = 2 K_1 \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} t \quad (2)$$

$\frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{K}$ nous étant donné par l'expérience, une détermination de x à un instant quelconque nous permettra de calculer les constantes de vitesse K_1 et K_2 , donc de déterminer complètement l'évolution, dans le temps, du système étudié.



a) partons d'un mélange équimoléculaire de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ et de palmitate de méthyle

Nous avons trouvé : $K = \frac{K_1}{K_2} = 1,074$

d'où

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,931 \quad \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 0,965$$

(2) devient :

$$L \frac{1 - 0,035 x}{1 - 1,965 x} = 1,93 K_1 t$$

Déterminons K_1 au moyen de la valeur de x trouvée au bout de 1 jour (tab.I, page 24) :

$$t = 1 \quad x = 0,120$$

Nous trouvons

$$K_1 = \frac{1}{1,93} L 1,303 = 0,1371$$

donc

$$K_2 = 0,931 \times 0,1371 = 0,1276$$

La formule (2) devient donc, dans le cas du système étudié :

$$L \frac{1 - 0,035 x}{1 - 1,965 x} = 0,2646 t$$

Voici un tableau permettant de comparer les nombres obtenus par le calcul et par l'expérience :

Temps t (en jours)	x calculé	x trouvé
0	0.000	0.000
1	0.120	0.120
2	0.211	0.185
5	0.375	0.384
10	0.470	0.483
20	0.505	0.502
30	0.507	0.511
∞	0.508	0.511

- Tableau XXII -

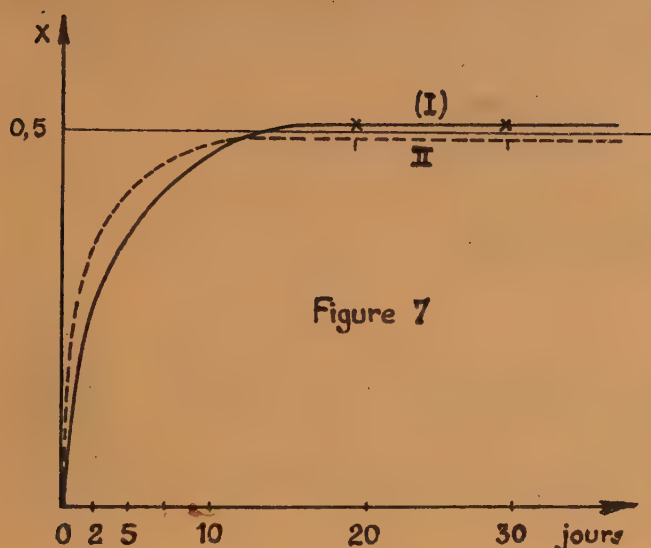


Figure 7

On peut représenter graphiquement la variation de x en fonction du temps; la courbe obtenue est asymptote à la droite $x = 0,510$.

Théoriquement, l'équilibre est atteint au bout d'un temps infini; pratiquement nous voyons qu'il l'est au bout de 30 jours environ.

Calcul de la vitesse de réaction. La formule (1) nous permet de calculer la vitesse de réaction V à un instant quelconque. Il suffit de remplacer dans (I) x par sa valeur correspondant au temps considéré, tirée de (2):

t (en jours)	v_1	v_2	$V = v_1 - v_2$
0	0,1371	0,000	0,1371
1	0,1062	0,0018	0,1044
2	0,0853	0,0056	0,0797
5	0,0535	0,0179	0,0356
10	0,0385	0,0282	0,0103
20	0,0335	0,0325	0,0010
30	0,0333	0,0328	0,0005
∞	0,0319	0,0319	0,000

- Tableau XXIII -

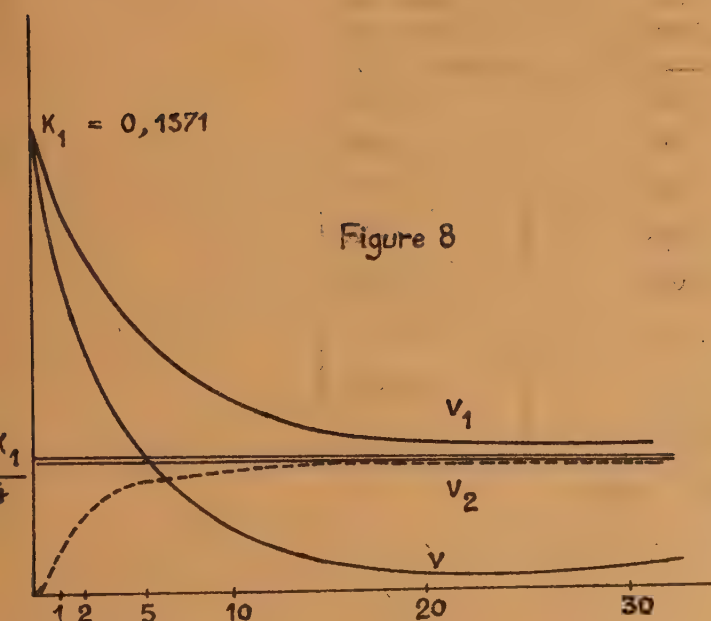


Figure 8

On peut traduire ces résultats dans le graphique ci-contre: les vitesses des deux réactions inverses tendent vers une limite commune qui est très sensiblement égale à $\frac{K_1}{4}$ puisque à la limite, x est sensiblement égal à 0,500

$$v_1 = v_2 = K_1(1-x_1)^2 = \frac{K_1}{4}$$

La vitesse résultante V décroît de K_1 à 0, et ses ordonnées sont, à chaque instant, la différence des ordonnées des courbes v_1 et v_2

b) Partons maintenant d'un mélange équimoléculaire d'acide palmitique et d'acétate de méthyle. K_2 étant inférieur à K_1 , la vitesse résultante V' devrait être inférieure à V , et les valeurs de x , tirées de la formule

$$L \frac{1 - x(1 - \sqrt{\frac{K_1}{K_2}})}{1 - x(1 + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}})} = 2 K_2 \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} t \quad (2')$$

déduite de la formule (2) par permutation de K_1 et K_2 , devraient concorder avec celles déduites de l'expérience. Autrement dit K_1 et K_2 devraient rester les mêmes, qu'on les calcule à partir de la réaction (I) ou de la réaction (II). Or, il n'en est pas ainsi; nous avons vu que K_2 , déterminé par la réaction (I), avait pour valeur 0.1276; si nous calculons K_2 par la réaction (II) au moyen de la valeur de x trouvée au bout de deux jours (tab.II, page 25) nous trouvons :

$$K_2' = 0,1895 \quad K_1' = 0,2037$$

Les constantes de vitesse ont été multipliées par un même facteur (environ 1,5) leur rapport restant constant. Ceci ne peut s'expliquer que par une action catalytique due, soit à une trace d'impureté subsistant dans les produits employés, et que nos méthodes de purification ont été impuissantes à éliminer, soit à un impondérable survenu au moment du remplissage des tubes scellés.

En adoptant pour K_1 et K_2 les valeurs précédentes, l'accord est complet entre le calcul et l'expérience.

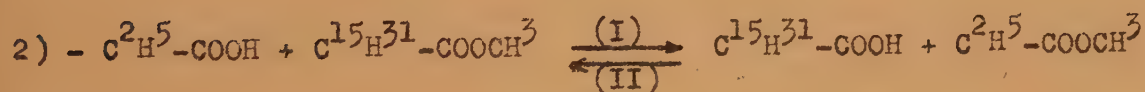
t (en jours)	x calculé	x trouvé
0	0.00	0.00
1	0.157	0.162
2	0.265	0.265
5	0.421	0.421
10	0.498	0.483
20	0.508	0.493
∞	0.491	0.491

- Tableau XXIV -

Calcul des vitesses. - Les résultats sont les suivants :

t (en jours).	$v_2' = K_2' (1-x)^2$	$v_1' = K_1' x^2$	$v' = v_2' - v_1'$
0	0.1895	0.000	0.1895
1	0.1346	0.0050	0.1296
2	0.1023	0.0143	0.0880
5	0.0635	0.0361	0.0274
10	0.0510	0.0475	0.0035
∞	0.0491	0.0491	0.000

- Tableau XXV -



a) Dans cet exemple et les suivants, les calculs étant toujours les mêmes, nous n'en donnerons que les résultats et condenserons ceux-ci sous forme de courbes ou tableaux :

Nous avons trouvé (p. 30)

$$\frac{K_1}{K_2} = K = 1,040$$

d'où :

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,9615 \quad \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 0,9806$$

$$L \frac{1 - 0,0194 \frac{x}{1 - 1,9806 \frac{x}{1}}}{1 - 1,9806 \frac{x}{1}} = 1,9612 K_1 t ,$$

formule des réactions bimoléculaires réversibles, applicable au système double acide proprionique - palmitate de méthyle, pour les conditions initiales que nous nous sommes fixées.

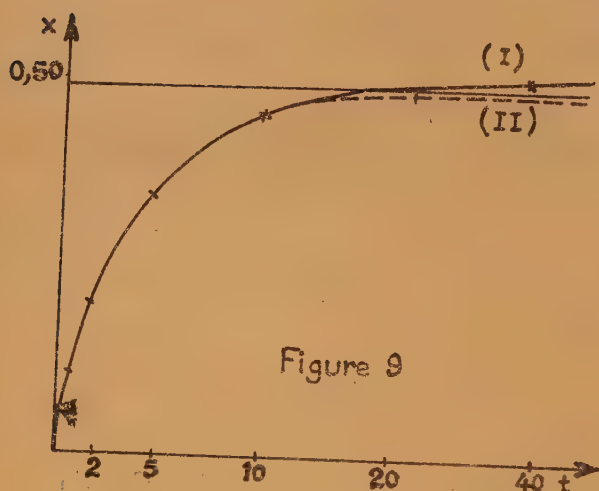
En déterminant K_1 par les conditions $t = 2$ jours, $x = 0,167$ (p. 28) nous obtenons :

$$K_1 = 0,1016 \quad K_2 = 0,0977$$

On en déduit les résultats suivants :

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.0920	0.0907
2	0.167	0.167
5	0.319	0.326
10	0.436	0.447
20	0.495	0.499
30	0.503	0.507
∞	0.505	0.507

- Tableau XXVI -



Nous voyons que la limite est très sensiblement la même que dans le cas de l'acide acétique; la concordance entre les valeurs de x expérimentales et calculées est particulièrement satisfaisante.

Résultats du Calcul des vitesses :

t (en jours)	v_1	v_2	$V = v_1 - v_2$
0	0.1016	0.000	0.1016
1	0.0837	0.0008	0.0829
2	0.0705	0.0027	0.0678
5	0.0471	0.0099	0.0372
10	0.0323	0.0186	0.0137
20	0.0259	0.0239	0.0020
30	0.0251	0.0247	0.0004
∞	0.0249	0.0249	0.0000

- Tableau XXVII -

b) En partant d'un mélange équimoléculaire d'acide palmitique et de propionate de méthyle, nous avons trouvé (p. 30)

$$K' = 0,938 = \frac{K_2}{K_1}$$

Les conditions $t = 2$ jours, $x = 0,175$, appliquées à (2'), donnent pour K_2 la valeur

$$K_2' = 0,1078 \quad \text{d'où pour} \quad K_1 : K_1' = 0,1149$$

Nous voyons cette fois que K_2' est très peu supérieur à K_2 ; pratiquement nous pourrions prendre la valeur K_2 qui ne lui est inférieure que de 10 millièmes, tandis que dans le cas de la réaction double précédente l'écart atteignait plus de 60 millièmes. Nous trouverions des valeurs un peu trop faibles pour x .

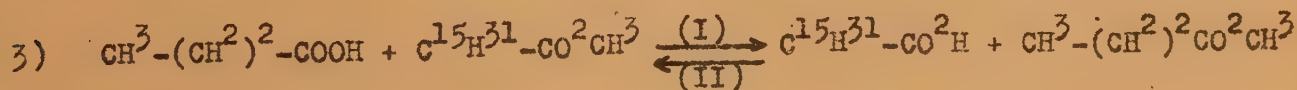
Nous le calculerons pourtant uniquement au moyen des données fournies par la réaction (II) par application de (2')

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.0970	0.0990
2	0.175	0.175
5	0.328	0.338
10	0.438	0.433
20	0.486	0.495
30	0.491	0.492
∞	0.492	0.492

- Tableau XXVIII -

Le graphique de la figure 9 nous montre que les courbes $x = f(t)$ correspondant aux deux réactions inverses sont pratiquement confondues.

Calcul des vitesses. - Nous trouverions, évidemment, très sensiblement les mêmes nombres que dans le tabl. XXVII puisque K , K_1 et K_2 ont pratiquement les mêmes valeurs que, respectivement K' , K_1' et K_2' , aussi n'avons-nous pas jugé utile de les reproduire dans un tableau.



a) Nous avons trouvé (p.32)

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 1,053$$

d'où

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,950 \quad \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 0,9746$$

et

$$L \frac{1 - 0,0254 x}{1 - 1,9746 x} = 1,9492 K_1 t$$

formule des réactions bimoléculaires réversibles applicable au système acide n-butyrique - palmitate de méthyle, pour les conditions initiales fixées.

La détermination de K_1 par les conditions $t = 2$ jours $x = 0,177$ (p.31) nous donne :

$$K_1 = 0,1092$$

$$K_2 = 0,1037$$

d'où les résultats suivants :

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.098	0.104
2	0.177	0.177
5	0.333	0.323
10	0.446	0.444
20	0.499	0.511
30	0.505	0.508
∞	0.506	0.508

- Tableau XXIX -

Résultats du calcul des vitesses.-

t (en jours)	v_1	v_2	$V = v_1 - v_2$
0	0.1092	0.000	0.1092
1	0.0888	0.0010	0.0878
2	0.0739	0.0032	0.0707
5	0.0486	0.0115	0.0371
10	0.0335	0.0206	0.0129
20	0.0274	0.0258	0.0016
30	0.0267	0.0264	0.0003
∞	0.0266	0.0266	0.0000

- Tableau XXX -

b) En partant d'un mélange équimoléculaire d'acide palmitique et de n-butyrate de méthyle, nous avons trouvé (p. 33)

$$K' = \frac{K_2}{K_1} = 0,923$$

Les conditions $t = 2$ jours, $x = 0,191$ appliquées à (2') donnent pour valeurs :

$$K_2 = 0,1205 \quad \text{et} \quad K_1' = 0,1305$$

d'où les résultats suivants :

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0.00	0.00
1	0.107	0.095
2	0.191	0.191
5	0.348	0.352
10	0.449	0.448
20	0.486	0.479
40	0.490	0.490
∞	0.490	0.490

- Tableau XXXI -

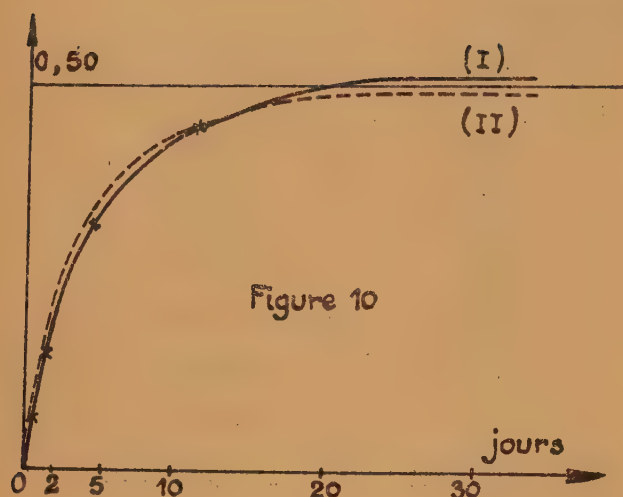
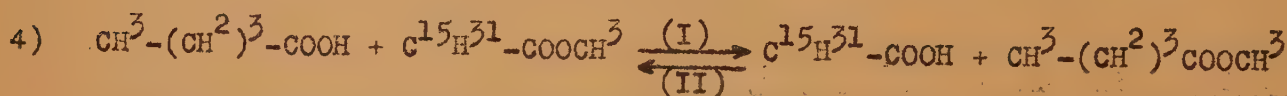


Figure 10

Bien que la réaction (II) semble être légèrement plus rapide que la réaction (I) on voit ici encore, que pratiquement, elles peuvent être considérées comme ayant même vitesse aussi n'y a-t-il pas d'intérêt à calculer la vitesse de (II).



Nous avons trouvé (p. 34) :

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 1,024$$

d'où :

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,9765$$

$$\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 0,9882$$

et $L \frac{1 - 0,0118 x}{1 - 1,9882 x} = 1,9764 K_1 t$

Telle est la formule des réactions bimoléculaires réversibles applicable au système acide valérique-palmitate de méthyle pour les conditions initiales fixées.

En déterminant K_1 par les conditions $t = 2$ jours, $x = 0,192$ (p.34) nous trouvons :

$$K_1 = 0,1211$$

$$K_2 = 0,1182$$

Résultats.-

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.107	0.102
2	0.192	0.192
5	0.351	0.352
11	0.468	0.465
22	0.500	0.503
30	0.502	0.500
∞	0.503	0.500

- Tableau XXXII -

Résultats du calcul des vitesses :

t (en jours)	v_1	v_2	$V = v_1 - v_2$
0	0.1211	0	0.1211
1	0.0965	0.0013	0.0952
2	0.0791	0.0043	0.0748
5	0.0510	0.0145	0.0365
11	0.0343	0.0259	0.0084
22	0.0303	0.0295	0.0008
30	0.0300	0.0295	0.0005
∞	0.0299	0.0295	0.0004

- Tableau XXXIII -

Nous n'avons pas étudié l'action de l'acide palmitique sur l. valérianate de méthyle.

Considérons maintenant quelques acides substitués, isobutyrique triméthylacétique, phénylacétique et l'acide benzoïque :



Nous avons trouvé (page 36)

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 1,000$$

On en déduit :

$$L \frac{1}{1 - 2x} = 2 K_1 t$$

formule des réactions bimoléculaires réversibles applicable au système acide isobutyrique - palmitate de méthyle pour les conditions initiales fixées.

La détermination de K_1 par les conditions $t = 2$ jours $x = 0,262$ (p. 36) nous donne : $K_1 = K_2 = 0,1856$

Résultats.-

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.155	0.159
2	0.262	0.262
5	0.421	0.410
12	0.494	0.491
32	0.500	0.499
∞	0.500	0.502

- Tableau XXXIV -

Résultats du calcul des vitesses.-

t (en jours)	v_1	v_2	$V = v_1 - v_2$
0	0.1856	0	0.1856
1	0.1313	0.0047	0.1266
2	0.1009	0.0127	0.0882
5	0.0646	0.0312	0.0334
12	0.0481	0.0447	0.0034
32	0.0466	0.0462	0.0004
∞	0.0464	0.0464	0

- Tableau XXXV -



Nous avons trouvé (p. 39)

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 0,978$$

d'où

$$\frac{K_2}{K_1} = 1,0225 \quad \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 1,0112$$

et

$$L \frac{1 + 0,0112 x}{1 - 2,0112 x} = 2,0224 K_1 t ,$$

formule des réactions bimoléculaires réversibles, applicable au système double acide triméthylacétique - palmitate de méthyle pour les conditions initiales fixées.

En déterminant K_1 par les conditions $t = 2$ jours $x = 0,102$ (p.38) nous trouvons :

$$K_1 = 0,0570 \quad K_2 = 0,0583$$

Résultats.-

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.054	0.060
2	0.102	0.102
5	0.217	0.194
10	0.339	0.322
20	0.447	0.422
∞	0.497	0.498

- Tableau XXXVI -

Nous voyons que cette réaction est beaucoup plus lente que celles étudiées jusqu'à présent. Il suffit de comparer les deux courbes relatives, d'une part, par exemple à l'acide acétique, d'autre part à l'acide triméthylacétique (fig.11).

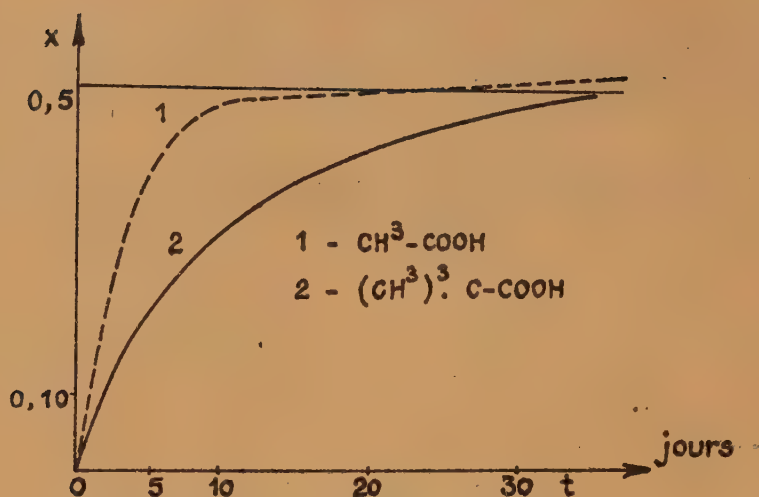
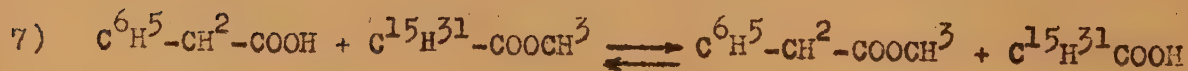


Figure 11

Résultats du calcul des vitesses.-

t (en jours)	v ₁	v ₂	V = v ₁ - v ₂
0	0.0570	0	0.0570
1	0.0503	0.0002	0.0501
2	0.0459	0.0006	0.0453
5	0.0349	0.0027	0.0322
10	0.0261	0.0060	0.0201
20	0.0177	0.0114	0.0063
∞	0.0143	0.0144	0.000

- Tableau XXXVII -



Nous avons trouvé (p. 40)

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 1,083$$

d'où :

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,9233, \quad \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 0,961$$

et

$$L \frac{1 - 0,039 x}{1 - 1,961 x} = 1,922 K_1 t,$$

formule des réactions bimoléculaires réversibles applicable au système double acide phénylacétique - palmitate de méthyle pour les conditions initiales fixées.

Les constantes de vitesse, déterminées par les conditions $t = 2$ jours, $x = 0,226$, ont pour valeur :

$$K_1 = 0,1500$$

$$K_2 = 0,1385$$

Résultats :

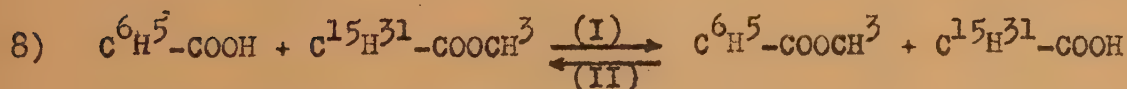
t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.129	0.103
2	0.226	0.226
5	0.391	0.385
10	0.482	0.487
20	0.508	0.510
∞	0.509	0.510

- Tableau XXXVIII -

Résultats du calcul des vitesses.-

t (en jours)	v_1	v_2	$V = v_1 - v_2$
0	0.1500	0.000	0.1500
1	0.1201	0.0014	0.1187
2	0.0898	0.0070	0.0828
5	0.0567	0.0205	0.0362
10	0.0394	0.0328	0.0066
20	0.0360	0.0360	0
∞	0.0360	0.0360	0

- Tableau XXXIX -



a) Nous avons trouvé (p. 42)

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 0,901$$

d'où

$$\frac{K_2}{K_1} = 1,110$$

$$\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 1,053$$

et

$$L \frac{1 + 0,053 x}{1 - 2,053 x} = 2,106 K_1 t ,$$

formule des réactions bimoléculaires réversibles applicable au système double acide benzoïque-palmitate de méthyle pour les conditions initiales fixées.

Les constantes de vitesse, déterminées par les conditions $t = 5$ jours, $x = 0,142$ ont pour valeur :

$$K_1 = 0,0334$$

$$K_2 = 0,0371$$

Résultats :

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.0323	0.0431
2	0.062	0.090
5	0.142	0.142
10	0.243	0.238
60	0.479	0.465
180	0.487	0.487

- Tableau XXXX -

Résultats du calcul des vitesses.-

t (en jours)	v_1	v_2	$V = v_1 - v_2$
0	0.0334	0	0.0334
1	0.0306	0.0000	0.0306
2	0.0276	0.0002	0.0274
5	0.0246	0.0003	0.0243
10	0.0194	0.0021	0.0173
60	0.0095	0.0080	0.0015
180	0.00879	0.00879	0

- Tableau XXXXI -

b) Nous avons étudié également l'action, sur l'acide palmitique, du benzoate de méthyle, nous avons trouvé (p. 44)

$$K' = \frac{K_2'}{K_1'} = 1,105$$

d'où :

$$\sqrt{\frac{K_1'}{K_2'}} = 0,9492$$

La formule (2') (p. 56) devient alors :

$$\frac{1 - 0,0508 x}{1 - 1,9492 x} = 1,898 K_2' t$$

Les conditions $t = 5$ jours, $x = 0,095$ donnent pour K_2' et K_1' les valeurs :

$$K_2' = 0,0211 \quad \text{et} \quad K_1' = 0,0190$$

Nous ferons ici la même remarque que page 56 ; pour les mêmes raisons sans doute, K_1 et K_2 ont été multipliés par un même facteur ; en effet on trouve :

$$\frac{K_1}{K_1'} = \frac{K_2}{K_2'} = 1,75$$

Aussi calculerons-nous x de la réaction (II) en prenant pour K_2 et K_1 les valeurs K_2' et K_1'

Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

t (en jours)	x (calculé)	x (trouvé)
0	0	0
1	0.0203	0.0250
2	0.0405	0.0450
5	0.0950	0.0950
10	0.172	0.168
20	0.285	0.277
30	0.361	0.368
102	0.504	0.515
∞	0.513	-

Résultats du calcul des vitesses.-

t (en jours)	v'_2	v'_1	$V' = v'_2 - v'_1$
0	0.0190	0	0.0190
1	0.0200	0.0000	0.0200
2	0.0192	0.0000	0.0192
5	0.0173	0.0001	0.0172
10	0.0146	0.0005	0.0141
20	0.0110	0.0014	0.0096
30	0.0084	0.0026	0.0058
102	0.0049	0.0049	0

- Tableau XXXXIII -

CONCLUSIONS - Des résultats précédents, il semble que nous puissions tirer les conclusions suivantes :

1°) les vitesses d'acidolyse sont sensiblement les mêmes pour les acides acycliques à chaîne saturée normale vis-à-vis d'un même ester.

2°) Nous remarquerons toutefois que la vitesse de l'acide acétique est légèrement supérieure à celle de l'acide propionique, et qu'à partir de ce dernier elle reste pratiquement constante pour les homologues supérieurs. Ceci provient sans doute du fait que l'acide propionique peut être considéré comme une acide acétique substitué, explication qui semble justifiée du fait que la vitesse de l'acide triméthylacétique est très faible. Une anomalie se présente pourtant pour l'acide isobutyrique (acide diméthylacétique) qui nous donne une vitesse supérieure à celle de l'acide acétique. Nous l'expliquons par l'insuffisante pureté de cet acide pour lequel nous n'avons jamais pu avoir un point d'ébullition rigoureusement constant.

3°) L'acide benzoïque, acide nucléaire, donne une vitesse très faible, inférieure à celle de l'acide triméthylacétique.

4°) L'acide phénylacétique, dont le carboxyle est séparé du noyau par un CH_2 , se comporte comme l'acide acétique.

Chapitre VI

CATALYSEURS D'ACIDOLYSE

Nous avons vu que la vitesse de la réaction d'acidolyse est, dans tous les cas, très faible, même à la température relativement élevée de 175°. Il est possible, par l'emploi de catalyseurs, de l'augmenter dans de grandes proportions. Quelques auteurs, cités au début de ce travail, mentionnent l'emploi d'HCl et d' SO^4H^2 comme catalyseurs.

G.D. Graves qui, par cette méthode, cherche à obtenir plus particulièrement des esters et des acides organiques, utilise dans ses expériences une forte quantité d' SO^4H^2 concentré :

Obtention de formiate d'éthyle par distillation d'un mélange d'acide formique et d'acétate d'éthyle en présence de 48 d' SO^4H^2 pour 1000 d' $\text{H}-\text{COOH}$.

Obtention d'acétate d'éthyle par distillation d'un mélange d'acide acétique et de propionate d'éthyle avec 75 d' SO^4H^2 pour 1000 de CH_3-COOH ou d'un mélange d'acide acétique et de lactate d'éthyle en présence de 74 d' SO^4H^2 pour 1000 de CH_3-COOH , etc...

R. Oda, également cité, étudie l'action de certains di et polyacides sur l'huile de ricin en présence de 2 cc d' SO^4H^2 normal et d'HCl gazeux comme catalyseur.

Nous avons repris ces expériences et constaté que, non seulement les acides minéraux, mais aussi l'eau et les alcools avaient une action catalytique? Rappelons que nous avons noté l'influence accélératrice de ces derniers corps lorsque nous avons travaillé, au début de nos essais, avec de l'acétate de méthyle insuffisamment desséché ou privé d'alcool méthylique.

Voici les résultats comparés de deux de ces expériences:

x	1 jour	2 jours	5 jours	10 jours	20 jours
acétate pur	0,163	0,265	0,421	0,483	0,491
acétate impur	0,420	0,481	0,490	0,490	0,490

Pour atteindre la limite, il faut environ cinq fois plus de temps avec un produit pur qu'avec un produit impur.

Nous avons ainsi été amené à effectuer quelques essais précis avec, comme catalyseur, l'eau, l'alcool, l'acide sulfurique. Nous sommes parti d'acides ou d'esters purs dans lesquels nous avons introduit de faibles quantités de catalyseur en proportions connues.

Les expériences ont été faites simultanément avec et sans catalyseur.

RESULTATS.-

1°) $\theta = 175^\circ$ t = 2 jours		x
acide acétique	{ avec 1 gr. d'eau pour 100 d'acide	0,411
+ palmit. méthyle		0,185
acide propionique	{ avec 1 gr. d'eau pour 100 d'acide	0,420
+ palmit. méthyle		0,167
acide palmitique	{ avec 1,5 gr. d'eau pour 100 d'ester	0,433
+ acétate méthyle		0,265
acide palmitique	{ avec 1,5 gr. CH_3OH pour 100 d'ester	0,429
+ acétate méthyle		0,265

2°) $\theta = 100^\circ$ t = variable - Acide acétique + palmitate CH_3

	t	25°	50°	100°	175°	500°
x {	sans SO^4H^2	0,007	0,013	0,022	0,040	0,0907
	(avec 0,47% SO^4H^2)	0,444	0,515	0,512	0,516	0,515

Mêmes résultats pour la réaction inverse.

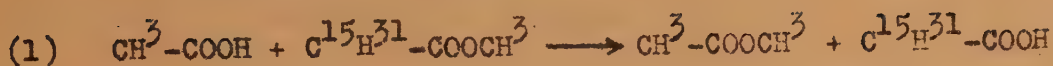
On voit que SO^4H^2 est un catalyseur encore plus actif que l'eau ou l'alcool: au bout d'un jour, à 100° la limite est presque atteinte en présence de 1/2 acide pour 100 d'ester, tandis que sans SO^4H^2 , 7 %.. seulement d'acide acétique ont été transformés.

REMARQUE.- Nous avons évidemment tenu compte, dans le dosage de l'acide soluble, de l'acide sulfurique introduit.

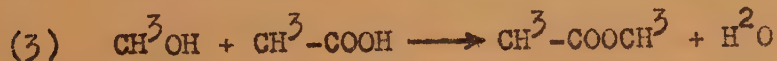
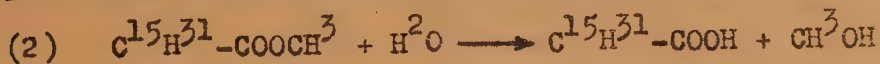
EXPLICATION DE LA CATALYSE.- a) rôle de l'eau.

Une trace d'eau saponifiant le palmitate de méthyle, libère une trace d'alcool méthylique et une quantité correspondante d'acide palmitique; cette trace d'alcool estérifie ensuite l'acide acétique avec production de la quantité correspondante d'acétate de méthyle et régénération d l'eau initiale. La réaction d'acidolyse :

La réaction d'acidolyse :



peut être considérée comme la somme des réactions simultanées :



L'eau et l'alcool étant en très faible quantité vis-à-vis du palmitate et, respectivement, de l'acide acétique, les réactions (2) et (3) d'hydrolyse et d'estérification consécutives, sont très rapides; la vitesse de la réaction (1), somme des vitesses de (2) et (3), est donc, elle aussi, plus grande qu'en l'absence d'eau.

b) Rôle de l'alcool. - L'explication est évidemment la même que pour le cas de l'eau : réaction (3) puis réaction (2).

c) Rôle des acides minéraux. - On peut l'expliquer par réactions d'acidolyse successives entre esters organiques et acides minéraux. Par exemple, dans le cas de l'acide acétique et du palmitate de méthyle en présence d' SO^4H^2 on peut admettre le mécanisme suivant: acidolyse du palmitate par SO^4H^2 avec formation de SO^4HCH^3 et d'acide palmitique, suivie d'une acidolyse d' SO^4HCH^3 par l'acide acétique avec formation d'acétate de méthyle et régénération de SO^4H^2 , et ainsi de suite :



On peut admettre aussi la formation de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$

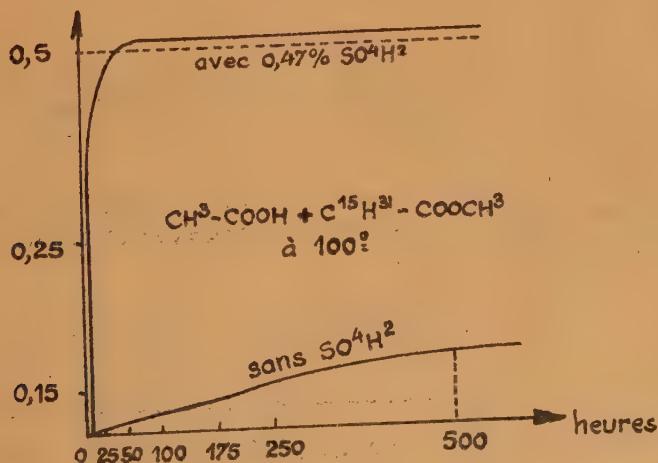


Figure 12

Chapitre VII

ACIDOLYSE ET ESTERIFICATION

L'analogie des réactions d'acidolyse et d'estérification nous a conduit à penser qu'il existait un lien entre les deux phénomènes, lien pouvant se traduire par une relation entre les constantes d'équilibre respectives :

Nous pouvons considérer la réaction d'acidolyse :



comme représentant le partage de l'alcool méthylique entre les acides acétique et palmitique. Ce partage dépendra des aptitudes réactionnelles de chacun d'eux à l'estérification directe par l'alcool méthylique. Écrivons ces réactions d'estérification :



Désignons par K, K₁ et K₂ les constantes d'équilibre respectives de (1), (2) et (3). Certains auteurs ont fait allusion à un lien possible entre ces nombres : E.E. REID(1) indique qu'"aucune étude ne semble avoir été faite au sujet des équilibres en acidolyse, mais on peut admettre qu'un acide en déplace un autre dans des proportions qui peuvent être calculées au moyen des constantes d'estérification."

Employant la notation habituelle, désignons donc par X, x et x' les quantités respectives, évaluées en molécules, d'acide transformé à la limite dans les réactions (1), (2) et (3) :

Nous savons que :

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = K \quad \frac{x^2}{(1-x)^2} = K_1 \quad \frac{x'^2}{(1-x')^2} = K_2$$

Or, depuis les travaux de Berthelot, il est couramment admis que, pour les acides d'une même série, la limite d'estérification par un même alcool est sensiblement le même, donc

$$x' = x \quad \text{et, par suite,} \quad \frac{K_1}{K_2} = 1.$$

(1) E.E. REID Unit Processes in organic synthesis, First édition 1935, p.511.

Ces résultats peuvent être considérés comme le fait d'une égale aptitude des deux acides à l'estérification par un même alcool.

D'autre part, nos expériences d'acidolyse ont montré que, à l'équilibre, la moitié de l'acide introduit était entré en réaction, c'est-à-dire que l'on avait $X = \frac{1}{2}$; on en déduit $K = I$ et l'on peut écrire

$$K = \frac{K_1}{K_2} \quad \text{ou bien} \quad K = \frac{K_2}{K_1}$$

Nous pouvons donc conclure, aux erreurs d'expérience près, que la constante d'acidolyse est égale au rapport des constantes d'estérification.

Nous pourrions aussi raisonner de la façon suivante : admettons que $K = \frac{K_1}{K_2}$ nous en déduisons :

$$\frac{X}{1-X} = \frac{x}{1-x} \times \frac{1-x'}{x'}$$

L'expérience nous apprenant que $x' = x$, $\frac{X}{1-X} = I$ et $X = \frac{1}{2}$, résultat vérifié expérimentalement, et justifiant, par conséquent, notre hypothèse.

CONSEQUENCES. - 1°) Dans l'estérification, il arrive fréquemment qu'une partie au moins de l'eau formée se sépare par insolubilité dans le milieu réactionnel, ce qui conduit à une détermination erronée de la constante d'équilibre.

L'acidolyse, au contraire, conduit à des systèmes presque toujours homogènes, et permet ainsi de déterminer avec exactitude la constante d'équilibre. La relation

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

permettra alors de calculer l'une des deux constantes K_1 ou K_2 si l'on connaît l'autre.

EXEMPLE. - L'estérification de l'acide palmitique à 100° et à 175° par CH_3OH conduit à des limites qui sont respectivement de 83,5 et de 80 % d'acide estérifié, alors que, pour les premiers termes de la série, la limite est environ 69,5 % (CH_3COOH).

L'étude expérimentale de la réaction d'acidolyse



nous donne, nous l'avons vu : $K = I$.

La constante d'estérification de CH_3COOH par CH_3OH est $K_1 = 5,2$;
on en déduit K_2 constante d'estérification de $\text{C}^{15}\text{H}_3^{31}\text{COOH}$ par le même alcool

$$K_1 = K_2 = 5,2 .$$

2°) la constante d'acidolyse ayant été trouvée égale à I dans tous les cas étudiés plus haut, on en déduit que les acides correspondants ont tous la même limite d'estérification vis-à-vis de CH_3OH : acides gras à chaîne saturée, ramifiée ou non, acides aromatiques.

C'est en vue de vérifier ceci que nous avons entrepris une nouvelle détermination des constantes d'estérification des acides précédents par l'alcool méthylique.

Chapitre VIII

DETERMINATION DES CONSTANTES D'ESTERIFICATION EN PRESENCE D'UN SOLVANT NEUTRE

La détermination de la constante d'équilibre de la réaction d'estérification



où R est un radical acyclique à chaîne saturée normale ou ramifiée, ou bien un radical aromatique, peut être troublée par la séparation de l'eau formée qui provoque un recul d'autant plus important de la limite que la masse moléculaire est plus grande et que la température est moins élevée; pour les premiers termes (acides acétique et propionique), ce déplacement est négligeable, mais à partir de l'acide butyrique, il s'accroît régulièrement et conduit à des résultats expérimentaux inexacts. Mêmes constatations pour les acides ramifiés (acide triméthylacétique) ou aromatiques (acide benzoïque). En effet, à mesure que les dimensions moléculaires de l'acide et de l'ester augmentent, leur solubilité dans l'eau diminue, et, pour les acides laurique, palmitique, stéarique, elle est sensiblement nulle : l'équilibre, se trouve de ce fait, déplacé en faveur de l'estérification. C'est ainsi que l'étude de l'estérification, à 100°, de l'acide palmitique par CH_3OH a donné, pendant 16 jours, des résultats constamment croissants, la limite au bout d'un seizième jour, étant de 83,5 % d'acide estérifié, alors que, pour les premiers termes de la série, cette limite est d'environ 69,5 %.

Nous avons cherché, par l'emploi d'un solvant des quatre constituants du système, à éviter la séparation de l'eau formée, et à accroître ainsi la précision des déterminations relatives aux limites d'estérification. Nous avons porté notre choix sur le dioxane, en raison de son inertie chimique et de son pouvoir solvant élevé, et nous avons pu ainsi étudier l'estérification méthylique, en phase liquide homogène, de toute une série d'acides acycliques saturés, ramifiés ou non, de l'acide acétique à l'acide palmitique ainsi que des acides benzoïque et phénylacétique.

La limite d'estérification trouvée en présence et en l'absence de dioxane, pour les acides acétique et propionique solubles dans l'eau, est la même.

On peut donc, comme on pouvait s'y attendre, conclure que le dioxane n'exerce aucune perturbation sur la réaction d'estérification proprement dite.

Nos essais ont été effectués à la température de 175°, l'acide et l'alcool étant utilisés en proportions équimoléculaires, le solvant utilisé ayant été soigneusement rectifié et distillé sur sodium. La constante d'estérification a été calculée à l'aide de la formule habituelle

$$K = \frac{x_1^2}{(1-x_1)^2}$$

x_1 étant la quantité d'acide transformée à la limite.

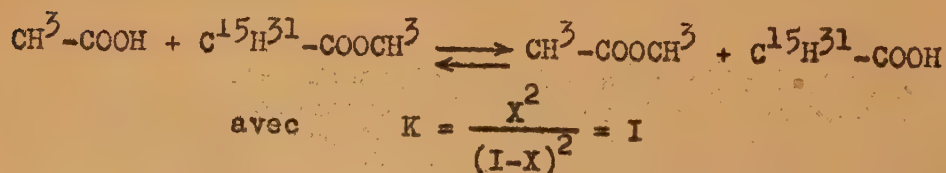
Les résultats, consignés dans le tableau suivant, permettent de conclure que la constante K est sensiblement la même pour les acides d'une même série vis-à-vis de CH_2OH . Il y a tout lieu de croire qu'il en sera de même pour les homologues supérieurs de cet alcool.

Acide	Limite Obtenue		K	
	en présence de dioxane - % -	en l'absence de dioxane - % -	avec dioxane	sans dioxane
Acétique	69.5	69.8	5.19	5.34
Propionique	69.2	69.6	5.04	5.24
n-butyrique	69.2	70.5	5.04	5.71
n-valérique	68.4	72.1	4.69	6.68
n-caproïque	68.6	73.7	4.77	7.85
n-oenanthique	68.4	73.7	4.69	7.85
n-caprylique	69.5	74.8	5.19	8.81
-----	-----	-----	-----	-----
Palmitique	70.6	80.	5.76	16
-----	-----	-----	-----	-----
Triméthylacétique	68.8	72.2	4.93	6.74
Benzoïque	69.0	70.0	4.95	5.44

- Tableau XXXIV -

REMARQUE. - Partage d'un alcool entre deux acides. - Le tableau ci-dessus permet de prévoir que deux acides mis en présence de CH_2OH , et, en général, d'un même alcool, se le partageront en parties égales. L'expérience directe, qui a été réalisée par Berthelot, est difficile à effectuer avec précision, étant compliquée par les réactions d'acidolyse qui s'ensuivent. Mais on peut évaluer ce partage égal par la considération des résultats obtenus en acidolyse.

Reprenons l'équilibre :



A l'équilibre, l'alcool méthylique, ou, si l'on veut, le radical CH^3 , s'est partagé entre les acides acétique et palmitique et a fourni les deux esters correspondants dans la proportion de X molécule de $\text{CH}^3\text{COOCH}^3$ pour (I-X) molécules de $\text{C}^{15}\text{H}^{31}\text{I}-\text{COOCH}^3$ restant. Le partage peut s'exprimer par le rapport :

$$P = \frac{\text{CH}^3-\text{COOCH}^3}{\text{C}^{15}\text{H}^{31}-\text{COOCH}^3} = \frac{X}{I - X}$$

L'expérience nous donnant $X = \frac{1}{2}$, on en déduit que $P = I$, ce qui veut dire que les acides acétique et palmitique se sont également partagé l'alcool méthylique.

COMPLÉMENTS

1°) Influence de la température

La grande lenteur de la réaction d'acidolyse ne nous a pas permis de faire de nombreux essais pour étudier l'influence de la température; la majorité d'entre eux a été effectuée à 175°; au-dessus nous risquions d'altérer les produits réactionnels et d'obtenir ainsi des résultats erronés; au-dessous, la réaction est trop lente pour être étudiée dans un délai raisonnable.

Nous avons toutefois effectué une série d'essais à 100° sur le système acide acétique - palmitate de méthyle. Le thermostat utilisé a été décrit au début de ce travail.

Voici les résultats comparatifs:

t (en jours)	1	2	4	7	20
x { $\theta = 100^\circ$	0,007	0,013	0,022	0,040	0,0907
{ $\theta = 175^\circ$	0,120	0,185	0,330	0,420	0,502

En 20 jours, à 100°, nous n'avons que 9 % d'acide acétique transformé, tandis qu'à 175°, la limite est déjà atteinte.

2°) Influence de l'espace vide des tubes

Nous avons tenu à vérifier l'influence de l'espace vide des tubes qui, par suite de la gazéification d'une partie du système, aurait dû provoquer un recul de la limite.

Nous avons donc, sans faire d'étude systématique, exagéré dans certains cas le volume de ces tubes; nous avons constaté qu'en doublant ce volume, on ne changeait sensiblement ni la vitesse, ni la limite de la réaction. Rappelons que, dans tous nos essais, nous nous arrangions de façon à diminuer le plus possible ce volume, qui, en moyenne, était sensiblement égal à celui du liquide et se réduisait encore par suite de la dilatation de ce dernier sous l'influence de la température.

3°) Influence de la nature du verre.

Nous avons également constaté que la nature du verre employé était sans influence sur la marche de la réaction. Des essais effectués avec des verres autres que celui de Thuringe couramment employé, n'ont donné que des différences minimales rentrant dans les erreurs d'expérience.

CONCLUSIONS GENERALES

1°) Au cours de nos recherches, nous avons établi le caractère réversible de la réaction d'acidolyse en chimie organique.

2°) Nous avons prouvé l'existence d'une limite dont nous avons déterminé la valeur exacte : elle est obtenue lorsque la moitié de l'acide mis en jeu a été transformé.

3°) Nous avons appliqué la loi d'action de masses aux réactions étudiées, et constaté le parfait accord entre résultats théoriques et expérimentaux.

4°) L'étude des vitesses de réaction a montré que l'acidolyse, dans les conditions où nous nous sommes placé, obéit à la loi des réactions bimoléculaires réversibles.

La vitesse, pratiquement nulle à température ordinaire, est encore très faible à 100°, et ne devient appréciable et facilement mesurable qu'à température plus élevée; nous avons travaillé presque toujours à 175°.

5°) Nous avons étudié et interprété le rôle catalytique des acides minéraux, des alcools et de l'eau, dont une très petite quantité suffit à accroître considérablement la vitesse de la réaction.

6°) Etudiant les liens possibles entre les réactions d'acidolyse et d'estérification, nous avons été conduit à accroître la précision des résultats relatifs aux limites d'estérification en travaillant au sein d'un dissolvant inerte et neutre, le dioxane, de façon à éviter toute séparation de l'eau formée.

Nous avons ainsi montré que l'estérification, en phase liquide homogène, d'un même alcool par toute une série d'acides, aboutit à une limite rigoureusement constante.

7°) Sous forme de compléments à notre travail, nous avons étudié également l'influence, sur la vitesse de réaction, de la température, de l'espace vide des tubes réactionnels, et de la nature du verre.

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

LA FONCTION ACIDE ET LES IONS HYDROGENE

Vu et approuvé :

Paris, le 8 Juillet 1947

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

Vu

et Permis d'Imprimer:

Pour le Recteur de l'Académie
de Paris

Le délégué

J. CABANNES

